Tome 21 Nº 4 Avril 1960

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SUR L'INTERPRÉTATION DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

II. DÉTERMINATION DE LA PROBABILITÉ DE PRÉSENCE

Par A. B. DATZEFF,

Chaire de Physique théorique à l'Université de Sofia, Bulgarie.

Résumé. — A partir des considérations développées dans le travail précédent [1], on formule les conditions initiales exactes auxquelles doit être soumise la densité de la probabilité de présence $w(x, y, z)$ des positions d'un microcorpuscule μ. On montre que la fonction $f(x, y, z)$ vérifiant la relation $|f|^2 = w$, doit satisfaire à une équation différentielle du type de Sturm-Liouville. Les conditions de départ déterminent d'une manière unique ses coefficients et l'on trouve ainsi pour f une équation de probabilité identique à l'équation correspondante de Schrödinger. On généralise ces résultats pour les cas suivants : problème à deux et à trois dimensions, cas d'existence des potentiels électromagnétiques et de plusieurs corpuscules, cas où w dépend du temps. Dans tous ces cas on aboutit à l'équation correspondante de Schrödinger.

Abstract. — Taking into consideration his previous work [1] the author formulates the exact initial conditions to which is subjected the probability density of occurence of positions $w(x, y, z)$ of a microcorpuscule μ. It is shown that the function $f(x, y, z)$ in which $|f|^2 = w$, should satisfy a differential equation of the Sturm-Liouville type. The initial conditions determine its coefficients in a unique way, thus getting a probability equation for f, identical to Schrödinger's equation for this case. The following cases are summarized : a problem with two or three dimensions, in case of presence of electromagnetic potentials, in case of dependence of time, and in case of numerous corpuscules.

In all those cases one comes to the corresponding Schrödinger equation.

Dans une publication précédente [1] nous avons exposé une nouvelle hypothèse physique sur la structure du champ et ses conséquences qualitatives pour le mouvement d'un microscorpuscule μ, le mouvement ayant un caractère statistique. Sa description a été ramenée à une fonction $w(x, y, z)$ [1] déterminant la probabilité de présence $w\,d\tau$ de μ dans un volume $d\tau = dx\,dy\,dz$. Pour avoir la description quantitative de la conduite de μ on doit trouver la fonction $w(x, y, z)$. Voilà pourquoi nous allons tout d'abord préciser nos affirmations de départ, sur lesquelles sera fondée la partie mathématique de la théorie.

A. Conditions de départ déterminant w.

Considérons d'abord le mouvement d'un corpuscule μ sur l'axe OX. Admettons que le mouvement classique de μ s'effectue sous l'action d'une force attractive conservative $\mathcal{F} = -\dfrac{\partial u}{\partial x}$ provenant de O et que le mouvement est limité, pour une énergie totale donnée, entre $(-x_0, x_0)$, une oscillation durant un temps de l'ordre de T_0. Admettons qu'il n'existe dans le champ qu'une seule formation Φ_1 des corpuscules AS du subvac. L'interaction de μ avec Φ_1 en tenant compte des fluctuations de Φ_1 et des AS aura pour résultat, comme nous l'avons vu dans [1], que les positions de μ sur OX auront une distribution aléatoire de densité de probabilité $w_1(x)$, donnée par [1, (2)]

$$w_1(x) = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t}{T}, \tag{1}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} w_1(x)\,dx = 1 \tag{1'}$$

où Δt est le temps de séjour de μ dans l'intervalle x, $x + \mathrm{d}x$, et T, le temps d'observation. (Mais il faut admettre, comme dans tous les cas semblables d'application des probabilités, qu'en pratique w (1) conserve un sens aussi pour un T fini, avec $T \gg T_0$). Nous dirons alors que μ se trouve dans un état stationnaire A_1 de fonction de distribution $w_1(x)$ (1) avec condition de normalisation (1') et d'énergie totale fixe E_1 (énergie moyenne de μ). Dans cet état stationnaire le corpuscule pourrait rester un temps illimité. Donc la notion d'état stationnaire a un sens statistique.

Admettons que sous l'action, par exemple, d'un photon Φ_{12} qui a créé avec Φ_1 une nouvelle formation stable Φ_2, le corpuscule μ arrive dans un nouvel état stationnaire A_2 d'énergie E_2 et de fonction de distribution $w_2(x)$ définie aussi par (1), (1'). μ pourrait aussi rester dans l'état A_2 un temps illimité.

Admettons maintenant que pour des raisons intérieures et par échange avec le milieu extérieur, le système (μ, Φ_1) émette un photon Φ_{12}, puis, après un certain temps, le reçoive de nouveau, etc. Il se créera de cette façon un équilibre statistique avec le milieu environnant grâce aux photons Φ_{12} échangés. Ce phénomène pourrait être décrit par le schéma suivant.

Soient t_0 un moment initial arbitraire et t_1, t_2, ..., t_q — des moments successifs fixes, avec $\Delta t_p = t_p - t_{p-1}, \sum_1^q \Delta t_p = \Delta t = t_q - t_0 = T$. Soient T_1, T_2 des intervalles de temps de l'ordre de grandeur des périodes moyennes du corpuscule, respectivement dans les états A_1, A_2, en admettant que, chaque intervalle Δt_p soit grand par rapport à T_1 T_2. Donc, durant l'intervalle Δt_p le corpuscule pourrait passer plusieurs fois par les états A_1, A_2 de temps moyens de séjour correspondants t'_p, resp. t''_p, qui dépendent sûrement du système contenant le corpuscule et d'autre part, du milieu extérieur participant à l'échange mentionné. Nous admettons aussi que le passage de A_1 à A_2, et l'inverse, s'effectue vite, pendant un intervalle de temps petit par rapport à Δt_p. A cause de la distribution statistique il y aura une probabilité constante a_1^2 de trouver le corpuscule en l'état A_1, et aussi une probabilité a_2^2 pour l'état A_2 avec $a_1^2 + a_2^2 = 1$ évidemment. Mais pendant l'intervalle Δt_n à un endroit fixe sur OX, ou mieux dans l'intervalle x, $x + \mathrm{d}x$, le corpuscule séjourne seulement pendant un temps $\Delta t_{p,x} \ll \Delta t_p$. D'après (1) la probabilité de présence de μ en $\mathrm{d}x$ sera $\Delta x\, \Delta t_{p,x}/T$, qui dépendra en général du moment t_p, donc de l'intervalle Δt_p aussi. On pourrait donc représenter la densité de la probabilité de présence par la fonction $w(x, t)$ de x et de t, où t est une certaine valeur du temps dans l'intervalle Δt_p. Notons ici une remarque importante, valable pour toutes les considérations suivantes contenant le temps. Quoique dans les formules qui suivent, le temps figure comme un paramètre continu, par rapport auquel on prend des dérivés etc., la définition même de $w(x, t)$ d'après (1) a un sens déterminé non en un moment fixe t, mais en un intervalle de temps contenant t. Voilà pourquoi les différences Δt_p introduites plus haut ne peuvent pas être rendues infiniment petites ($\Delta t_p > T_1$, T_2). Elles ont le caractère de « différentielles physiques » semblables aux intervalles Δt du mouvement Brownien ou des différentielles $\mathrm{d}n$ de la physique statistique (n, nombre des particules en un volume donné), où $\mathrm{d}n \ll n$, mais $\mathrm{d}n$ représente toujours un grand nombre de particules.

La fonction $w(x, t)$ pour chaque moment t (c'est-à-dire pour chaque intervalle Δt_p) doit satisfaire à la condition

$$\int w(x, t)\, \mathrm{d}x = a_1^2 + a_2^2 = 1 \tag{2}$$

exprimant le fait que μ se trouve certainement dans l'un des deux états A_1 ou A_2. (L'intégrale de (2), comme toutes les intégrales suivantes, est prise dans tout le domaine de variation de la variable d'espace.) Nous allons en outre exiger de la fonction $w(x, t)$ la propriété suivante : sa valeur moyenne par rapport à t pendant un intervalle T contenant plusieurs intervalles Δt_p ne doit dépendre que de x, et pour $T \to \infty$ elle doit représenter une somme des fonctions de distribution stationnaire $a_1^2\, w_1(x)$ et $a_2^2\, w_2(x)$, correspondant aux états A_1, A_2. Cette exigence est fondée sur le modèle physique dont nous nous servons, à savoir : quel que soit le mode de passage du corpuscule μ au cours du temps entre les états A_1, A_2, le caractère statistique du phénomène indique que l'effet des passages aléatoires doit s'effacer au cours du temps et qu'il ne doit rester à la limite que l'effet des distributions stationnaires. On doit donc avoir, indépendamment du moment initial t_0.

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} w(x, t)\, \mathrm{d}t = w(x) = a_1^2\, w_1(x) + a_2^2\, w_2(x). \tag{3}$$

$$\int w_1(x)\, \mathrm{d}x = 1, \quad \int w_2(x)\, \mathrm{d}x = 1, \quad a_1^2 + a_2^2 = 1. \tag{4}$$

La généralisation s'impose d'une façon naturelle dans le cas où μ peut apparaître dans un nombre arbitraire d'états A_1, A_2,..., A_k, ..., de fonctions de distributions correspondantes $w_1(x)$...., $w_k(x)$, ..., si chacun d'eux existait seul. Si à cause de l'échange de photons Φ_{12}, ..., Φ_{kl},.... avec le milieu environnant, des formations Φ_1, ..., Φ_k,.... se forment et disparaissent, alors le corpuscule μ se trouvera plusieurs fois au cours des intervalles différents de temps Δt_p dans les états différents A_1,.... A_k, ..., de probabilités relatives correspondantes a_1^2, ..., a_2^2,..... Dans le cas d'équilibre statistique, la densité de probabilité de présence de μ sera une fonc-

tion $w(x, t)$ de x et de t (dans le sens indiqué plus haut). La fonction $w(x, t)$ possèdera les propriétés suivantes représentant des généralisations immédiates des propriétés (2), (3), (4).

$$\int w(x, t) \, dx = \sum a_k^2 = 1 \qquad (0 < a_k^2 < 1) \qquad (5)$$

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} w(x, t) \, dt = w(x) = \sum_k a_k^2 \, w_k(x) \qquad (6)$$

$$\int w_k(x) \, dx = 1 \qquad (k = 1, 2, \ldots). \qquad (7)$$

Il est clair que la généralisation des considérations précédentes pour les problèmes à deux et à trois dimensions est immédiate. Le corpuscule μ peut se trouver dans des états différents A_k d'énergie E_k et de densité de probabilité $w_k(x, y, z)$. Dans les formules correspondant à (2)-(7) l'intégration a lieu dans tout le domaine de variations des variables.

2. Considérons de nouveau l'image donnée en [1, B]. Émettons d'un point M_0 du champ pendant des intervalles de temps successifs Δt_1, $\Delta t_2, \ldots$ des groupes de corpuscules μ de même vitesse initiale $\boldsymbol{v}_0$, en négligeant l'interaction entre eux. Les corpuscules μ (ou mieux leurs centres de masse) décriront des trajectoires différentes qui rempliront l'espace d'après une certaine loi de distribution statistique stationnaire. Leur densité $\rho(x, y, z)$ qui ne dépend pas du temps sera proportionnelle (nous écrirons égale) à la densité de la probabilité de présence du corpuscule individuel

$$\rho(x, y, z) = w(x, y, z). \qquad (8)$$

Si le champ U varie avec le temps, mais suffisamment lentement, de façon que le caractère stationnaire du phénomène reste invariable, alors ρ et w seront des fonctions du temps et la relation (8) continuera à exister pour chaque t. On pourrait ainsi considérer les corpuscules μ comme des constituants d'un fluide de densité $\rho(x, y, z, t)$ variable en générale pour lequel dans chaque point ou mieux dans chaque petit domaine contenant le point (x, y, z) du champ, où la vitesse moyenne du fluide est $\boldsymbol{v}$, on a l'équation classique hydrodynamique de continuité

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \operatorname{div} w\boldsymbol{v} = 0. \qquad (9)$$

Les conditions (9) et (5) sont compatibles puisque, en intégrant (9) par rapport à x, y, z, on arrive à (5).

Dans le cas stationnaire, l'équation (9) devient évidemment :

$$\operatorname{div} w\boldsymbol{v} = 0. \qquad (10)$$

On peut en outre écrire pour un corpuscule μ_k déterminé la formule suivante, valable aux environs d'un point d'espace déterminé M_k et dans un intervalle de temps Δt

$$\boldsymbol{v}_k = -(1/m) \operatorname{grad} S_k$$

où S_k est la fonction classique de Jacobi pour μ_k, avec les restrictions mentionnées, puisque dans ces conditions le mouvement de μ peut être considéré comme classique. On ne s'occupera pas ici de savoir comment sont liées les différentes fonctions S_k des différents corpuscules pour des positions et des moments différents.

3. Dans le cas où l'on pourrait négliger la structure discrète du champ c'est-à-dire les formations Φ_k et les fluctuations des corpuscules AS (alors les états voisins A_k, A_{k+1} et leurs énergies correspondantes E_k, E_{k+1} ne se distinguent que très peu) le mouvement du corpuscule μ doit devenir le mouvement classique. Nous appellerons *principe de correspondance* cet état de choses, puisqu'il lie d'une façon naturelle les mouvements quantique et classique. Son sens peut être exprimé plus précisément de la façon suivante :

Considérons le mouvement classique périodique sur OX du corpuscule μ de période T_0. Quoique son mouvement soit précisément connu à chaque instant t, on peut tout de même parler de probabilité en présence en se demandant quel est son séjour relatif dp dans l'intervalle x, $x + dx$ où sa vitesse est $v(x)$. Si son séjour réel pendant une période T_0 y est $dt_0 = dx/v$, alors on aura

$$dp = dt_0/T_0 = (1/T_0)(dx/v). \qquad (11)$$

La grandeur dp peut ainsi être écrite de la façon suivante :

$$dp = w(x) \, dx = C \, dx/v(x) \qquad (12)$$

où la constante C est déterminée par la condition de normalisation

$$1 = C \oint dx/v(x) = CT_0, \qquad C = 1/T_0. \qquad (13)$$

Il est clair que dans le cas classique on peut appeler la grandeur $dp = w(x) \, dx$ probabilité de présence « classique » de μ dans l'intervalle dx.

Cette considération peut être étendue à un mouvement quelconque. Ainsi pour un mouvement non périodique de μ sur OX si la distance x_1, x_2 contenant dx est traversée une fois pendant le temps T_0, alors la formule (11) de dp conserve le même sens de probabilité. De même si, dans le cas de mouvement à deux ou à trois dimensions, on fait des observations pendant le temps T et si l'on trouve que le corpuscule est observé une fois durant le temps $dt < T$ dans un domaine $d\tau$ sur un élément dl de sa trajectoire où sa vitesse est v, on peut aussi parler de probabilité de présence de μ dans $d\tau$ définie par une formule, semblable à (11),

$$w(l) \, dl = (dt/T) = (1/T)(dl/v). \qquad (11')$$

Ainsi dans le cas où l'on aura le droit de considérer le mouvement quantique de μ comme un mouvement classique, on exigera la condition mathématique que la distribution de probabilité w du mouvement quantique devienne la distribution classique donnée par la formule correspondante (11') ou (11).

4. Dans le cas particulier où $U = C^{te}$, quand le mouvement classique est de vitesse constante v, on aura dans le cas quantique aussi un mouvement uniforme, comme cela a été expliqué en [1]. Il sera caractérisé par une probabilité quantique w, qui est constante,

$$w = C^{te}. \tag{14}$$

Au fond ce résultat est contenu comme cas particulier dans le § 3, mais nous le soulignons à part vu son importance pour les applications.

5. Dans un cas particulier quelconque où la théorie quantique classique donne des valeurs quantifiées de l'énergie qui sont confirmées par l'expérience, la nouvelle théorie doit redonner pour le même cas les mêmes valeurs. On peut prendre comme exemple l'oscillateur harmonique auquel Planck a appliqué pour la première fois l'idée des quantas. L'énergie de l'oscillateur est donnée par la formule de Planck $E_n = nh\nu$ $(n = 0, 1, 2, ...)$ bien vérifiée par l'expérience pour de grandes valeurs de n. Pour des valeurs très élevées de n la variation relative de E_n devient très petite et l'énergie tend vers une distribution continue. Dans le cas de notre modèle de mouvement d'un corpuscule appliqué à l'oscillateur harmonique, on a quelque chose de semblable. Pour des valeurs très basses de l'énergie, on aura des valeurs inconnues et soit E_0 leur ordre de grandeur. Pour des valeurs très élevées de l'énergie de l'ordre de E' (théoriquement si $E' \to \infty$) on doit retrouver les valeurs continues de l'énergie de l'oscillateur harmonique classique. Nous admettrons que si l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique est grande par rapport à E_0, la formule de Planck est valable, c'est-à-dire

$$E_n = nh\nu \text{ pour } E_0 \ll E_n < E' \qquad (n \gg 1). \tag{15}$$

6. Si un corpuscule μ (un électron par exemple) passe d'un état stationnaire d'énergie E_n en un autre d'énergie E_m, la différence $E_{nm} = E_n - E_m$ est liée à la fréquence ν_{nm} d'un photon Φ_{nm} émis ou absorbé (c'est-à-dire de la formation correspondante Φ créée ou disparue) d'après la formule de Planck-Bohr

$$E_{nm} = h\nu_{nm}. \tag{16}$$

7. Admettons que pour un problème classique le potentiel $U(x, y, z)$ est une somme de potentiels correspondants, fonctions d'une seule variable, c'est-à-dire

$$U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z) \tag{17}$$

ou en d'autres termes, que les mouvements suivant les trois axes sont indépendants l'un de l'autre. Nous admettrons que pour le problème quantique correspondant la fonction $w(x, y, z)$ qui détermine la probabilité de présence de μ de coordonnées x, y, z, se décompose en un produit de fonctions $w_1(x)$, $w_2(y)$, $w_3(z)$, à savoir

$$w(x, y, z) = w_1(x)\, w_2(y)\, w_3(z). \tag{18}$$

Autrement dit, les trois événements, à savoir que les trois coordonnées x, y, z de μ ont des valeurs données, représentent trois événements indépendants.

B. **Détermination de la fonction w.**

En se basant sur l'exposé précédent, on peut trouver l'expression mathématique exacte de la fonction de distribution w pour chaque problème quantique correspondant à un problème déterminé de la mécanique classique. En même temps nous admettons que les vitesses v des corpuscules μ sont petites par rapport à la vitesse de la lumière c, donc les considérations faites ici sont fondées sur la mécanique classique, et non sur la mécanique relativiste.

1. Problème a une dimension. — Soit un microcorpuscule μ de masse m en mouvement sur l'axe OX $(-\infty \leqslant x \leqslant \infty)$ sous l'influence d'une force F provenant d'un potentiel $U(x)$ qui détermine sur OX un mouvement classique limité. Il lui correspond, comme on l'a vu, un mouvement quantique. Alors le corpuscule peut se trouver successivement dans différents états $A_k (k = 1, 2, ...)$ décrits par des fonctions $w_k(x)$ définies par (1), et au cours du temps dans un état plus général décrit par une fonction $w(x, t)$. Admettons que pendant un certain temps le corpuscule μ se trouve dans un état fixe A_k d'énergie E_k et de densité de probabilité de présence $w_k(x)$. Il est clair que par sa nature même la fonction $w_k(x)$ est non négative, $w_k(x) \geqslant 0$, uniforme et continue, de valeurs à la limite nulles, $w_k(\pm \infty) = 0$. Nous avons aussi admis en [1] qu'elle possède des dérivées. Mais au lieu d'étudier les propriétés des fonctions non négatives, il est plus facile et plus commode de ramener cette étude à des fonctions prenant des valeurs positives et négatives. Cela peut être fait de la façon suivante. A chaque fonction $w_k(x)$ on peut faire correspondre une fonction continue et uniforme $f_k(x)$ qui s'annule en même temps que $w_k(x)$ et qui change de signe successivement pour les racines de $w_k(x)$. Cette correspondance se réalise d'une façon très naturelle par la relation suivante

$$f_k(x) = \sqrt{w_k(x)} \tag{19}$$

ou

$$w_k(x) = f_k^2(x) \tag{19'}$$

avec la convention que $f_k(x)$ est successivement égale à $\sqrt{w_k(x)}$ et $-\sqrt{w_k(x)}$ entre les racines de $w_k(x)$. (La question de l'unicité de cette relation entre w_k et f_k sera discutée plus bas.)

Il est clair que $f_k(x)$, ainsi que $w_k(x)$, est une fonction continue et uniforme, possédant des dérivées, et aussi que $f_k(\mp\infty) = 0$. Mais au lieu de la fonction réelle f_k (19) on peut considérer une fonction complexe plus générale $f_k(x)$ donnée par la représentation suivante (qui se montre aussi imposée par les considérations données plus loin, conduisant à la détermination définitive de la fonction $f_k(x)$)

$$f_k(x) = g_k(x)\, \mathrm{e}^{i\gamma_k(x)} \tag{20}$$

ou

$$w_k(x) = |f_k(x)|^2 = g_k^2(x) \tag{20'}$$

la convention du signe alternatif de $\sqrt{w_k}$ restant valable. On admet pour la fonction f_k (20) comme généralisation de f_k (19), qu'elle est aussi continue, uniforme et qu'elle possède des dérivées, avec évidemment $f_k(\mp\infty) = 0$. Il est clair que si l'on connaît la fonction f_k (19) ou (20), on aura immédiatement la fonction cherchée $w_k(x)$ (19′) ou (20′).

Donc, si le corpuscule μ se trouve dans un état stationnaire fixe A_k, on fait correspondre à la fonction de distribution $w_k(x)$ la fonction $f_k(x)$ (20). Admettons maintenant qu'au cours du temps le corpuscule passe successivement par des états différents $A_k (k = 1, 2, ...)$, comme cela a été expliqué en A, p. 201. Alors la densité de probabilité de présence totale sera évidemment une fonction $w(x, t)$ de x et de t. On est naturellement conduit à la question : Comment la fonction $w(x, t)$ peut-elle être représentée à l'aide des fonctions individuelles $f_k(x)$ auxquelles correspondent les probabilités relatives a_k^2 ? Les considérations précédentes amènent à exiger que la fonction $w(x, t)$ remplissse les conditions suivantes : (a) Si μ se trouve dans un état fixe A_k, c'est-à-dire tous les $a_l = 0$ $(l \neq k)$ et $a_k^2 = 1$, alors $w(x, t)$ doit devenir la fonction $w_k(x)$ correspondante ; (b) $w(x, t)$ doit satisfaire à la condition (5) ; (c) $w(x, t)$ doit satisfaire à la condition (6).

Dans l'esprit de ce qui a été dit, on doit ramener la fonction $w(x, t)$ à une fonction correspondante $f(x, t)$, la relation entre elles étant, naturellement, aussi de la forme (20′),

$$w(x, t) = |f(x, t)|^2 \tag{21}$$

où $f(x, t)$ dépend d'une certaine façon des fonctions $f_k(x)$ $(k = 1, 2, ...)$. Les conditions (5)-(7) suggèrent immédiatement la relation la plus simple suivante entre $f(x, t)$ et toutes les autres $f_k(x)$ (la question d'unicité sera discutée plus tard)

$$f(x, t) = \sum_k a_k\, C_k(t)\, f_k(x) \tag{22}$$

où les $C_k(t)$ sont des fonctions complexes de t avec la condition $|C_k(t)| = 1$, c'est-à-dire (δ_k, — fonction réelle)

$$C_k(t) = \mathrm{e}^{i\delta_k(t)}. \tag{22'}$$

Il est facile de voir que la fonction w (21) ainsi construite satisfait aux conditions exigées (a)-(c). Ainsi si un nombre déterminé $a_k = 1$, et si tous les autres $a_l = 0$, on aura de (21), (22′)

$$w(x, t) = w_k(x) = |f_k(x)|^2 \tag{21'}$$

donc la condition (a) est remplie.

Remplaçons l'expression f (22) dans (21) en utilisant (22′.) On aura

$$w(x, t) = f^* f = \sum_k a_k^2 |f_k|^2 + \sum_{k \neq l} a_k\, a_l\, C_k^*(t)\, C_l(t)\, f_k^*(x)\, f_l(x). \tag{23}$$

D'après le choix (22′) des fonctions $C_k(t)$ la condition (c) est satisfaite aussi.

Remplaçons maintenant w (23) dans la condition de normalisation (5). On trouve

$$1 = \int w(x, t)\, \mathrm{d}x = \sum_k a_k^2 \int |f_k(x)|^2\, \mathrm{d}x + \sum_{k \neq l} a_k\, a_l\, C_k^*(t)\, C_l(t) \int f_k^*(x)\, f_l(x)\, \mathrm{d}x \tag{24}$$

(24) sera identique à (5) si l'on a

$$\int f_k^*(x)\, f_l(x)\, \mathrm{d}x = 0 \quad (k \neq l) \tag{25}$$

$$\int |f_k(x)|^2\, \mathrm{d}x = \int w_k(x)\, \mathrm{d}x = 1. \tag{25'}$$

Les (25) expriment les conditions que toutes les fonctions $f_k(x)$ sont orthogonales entre elles, tandis que les (25′) sont les conditions de normalisation acceptées (7). Ainsi la relation (24) devient

$$\int w(x, t)\, \mathrm{d}x = \sum a_k^2 = 1. \tag{24'}$$

Par conséquent la condition (b) est aussi remplie pour chaque t (c'est-à-dire pour chaque intervalle Δt_p comme cela a été dit dans A, p. 201).

On arrive donc à la conclusion que les fonctions $f_k(x)$ déterminant la distribution des probabilités de présence dans les états stationnaires A_k remplissent les conditions suivantes : elles sont continues et uniformes, elles remplissent des conditions à la limite aux deux extrémités du domaine, $f_k(\mp\infty) = 0$, elles possèdent des dérivées successives. Elles sont de plus orthogonales entre elles et peuvent être normées. D'un autre côté, chacune des fonctions f_k correspond à une valeur fixée E_k de l'énergie E. Ces propriétés suggèrent évidemment la pensée de considérer ces f_k et E_k comme des solutions propres et des valeurs propres d'une équation différentielle d'ordre II (à cause des

deux conditions à la limite aux extrémités de l'intervalle $x = \mp \infty$) pour la fonction $f_k(x)$, de coefficients variables. Une équation de cette nature ne peut être que du type de Sturm-Liouville dont la forme la plus générale est la suivante

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + b_1 \frac{df}{dx} + \frac{b_2 + E}{\alpha^2} f = 0. \quad (26)$$

Ici les coefficients b_1, b_2 sont des fonctions inconnues de x, dépendant sûrement aussi du potentiel $U(x)$ qui détermine chaque problème concret, c'est-à-dire $b_1 = b_1(x, U(x))$, $b_2 = b_2(x, U(x))$. α est un paramètre réel introduit pour raison des dimensions, $[\alpha] = [m^{1/2} l^2 t^{-1}]$.

Les valeurs propres attendues de l'équation (26) doivent évidemment être réelles. Mais la théorie des équations différentielles [2], [3] montre que cela nécessite que l'opérateur linéaire appliqué sur f dans la partie gauche de (26) soit égale à son propre adjoint. Cela est possible dans les deux cas suivants : (A_1) Les fonctions b_1 et b_2 sont réelles. (A_2) b_1 est une fonction purement imaginaire et b_2 — réelle. Nous ne considérerons maintenant que le cas (A_1) permettant de résoudre jusqu'au bout le problème posé, en laissant pour plus tard l'hypothèse (A_2) qui mène à une autre variante, et plus générale, du problème.

L'équation (26) écrite pour caractériser des états discrets doit aussi décrire le mouvement quantique du corpuscule μ pour tous les cas, c'est-à-dire pour chaque potentiel $U(x)$. Mais pour $U(x) = U^0 = C^{te}$ on a dans le cas classique un mouvement uniforme. Il doit lui correspondre un mouvement uniforme dans le cas quantique comme on l'a vu dans [1]. On doit avoir alors $w = C^{te}$, d'où il suit que l'équation (26) doit admettre une solution de la forme

$$f(x) = e^{i\varphi(x)} \quad (27)$$

($\varphi(x)$ réelle). Cela n'est possible que si $b_1 = 0$, $b_2 = b_2^0 = C^{te}$, ce qui donne

$$\varphi(x) = \beta x, \quad \beta = \frac{\pm \sqrt{E + b_2^0}}{\alpha}, \quad (E + b_2^0 > 0). \quad (28)$$

Mais puisque b_1 dépend de U^0, considéré maintenant comme paramètre, et puisqu'on doit avoir $b_1 = 0$ pour chaque valeur de U^0, on en conclut que $b_1 \equiv 0$. (Le même résultat $b_1 \equiv 0$ suit aussi de la théorie générale des équations différentielles [3].) Ainsi l'équation (26) devient-elle

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{b_2 + E}{\alpha^2} f = 0 \quad (29)$$

contenant dans son coefficient la fonction inconnue unique b_2 et le paramètre inconnu α.

D'après la théorie générale [2], [3] l'équation (29) possède la propriété suivante. Si on l'applique pour une fonction $b_2(x)$ continue et pour un intervalle borné x_1, x_2, avec des conditions à la limite linéaires aux extrémités x_1, x_2, elle possède un spectre discontinu E_n par rapport au paramètre E, où $|E_n| \to \infty$ si $n \to \infty$. On sait également pour les valeurs asymptotiques des valeurs propres que $(E_n - E_{n-1})/E_n \to 0$ avec $n \to \infty$. Dans notre cas l'intervalle x_1, x_2 est infini, $x_1 = -\infty$, $x_2 = \infty$ avec $f(\mp \infty) = 0$. Si $-b_2(x) > M > 0$ pour $x_1 \to -\infty$, $x_2 \to \infty$ (M donnée), l'équation (29) possède un spectre discontinu [2]. Nous avons montré dans un travail non encore publié (en considérant cette propriété comme inconnue) que si $b_2(x) \to -\infty$ pour $x \to \mp \infty$, donc le spectre de (28) est discontinu, on a encore, comme pour l'intervalle fini, la propriété $(E_n - E_{n-1})/E_n \to 0$. pour $|E_n| \to \infty$. Par conséquent, pour des E_n grandes, c'est-à-dire pour des valeurs macroscopiques de l'énergie, les niveaux énergétiques deviennent relativement très denses et pratiquement la situation n'est pas différente du cas classique où l'énergie prend des valeurs continues. La même propriété existe aussi pour des valeurs finies de E, mais pour des valeurs suffisamment petites du paramètre α dans (29). Par conséquent l'équation (29) pour des valeurs de α suffisamment petites doit donner des résultats qui tendent vers les résultats classiques, c'est-à-dire sa solution $f(x)$ doit déterminer une fonction $w(x) = |f(x)|^2$ qui tend vers la probabilité classique w (11). On utilisera cette propriété pour déterminer la fonction inconnue b_2 dans (29).

Posons en (29) pour simplifier

$$b_2 + C = b \quad (30)$$

et cherchons une solution de (29) de la forme

$$f(x) = e^{y(x)/\alpha}. \quad (31)$$

On trouve de (31) successivement f', f'', et en les remplaçant dans (29), on aura

$$y'^2 + b + \alpha y'' = 0. \quad (32)$$

En considérant α comme petit paramètre on peut développer $y(x)$ en série suivant les puissances de α,

$$y(x) = y_0(x) + \alpha y_1(x) + \ldots + \alpha^n y_n(x) + \ldots. \quad (33)$$

On tire de cette équation y', y'', et en les remplaçant dans (32), on aura

$$(y'_0 + \alpha y'_1 + \ldots)^2 + b + \alpha(y''_0 + \alpha y''_1 + \ldots) = 0. \quad (34)$$

(34) détermine les approximations successives. En se bornant à y_0, y_1 ($n = 1$) on aura

$$y_0'^2 + b = 0, \quad 2y'_0 y'_1 + y''_0 = 0 \quad (35)$$

d'où

$$y'_0 = \pm i\sqrt{b}, \quad y_0(x) = \pm i \int^x \sqrt{b}\, dx$$

$$y'_1 = -\frac{1}{2y'_0}\frac{d}{dx} y'_0, \quad y_1(x) = -\ln \sqrt[4]{b(x)}. \quad (36)$$

En remplaçant y_0, y_1 dans (33), (31), on aura l'approximation cherchée de la solution

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{b(x)}} e^{\pm \frac{i}{\alpha} \int^x \sqrt{b(x)} dx}. \qquad (37)$$

D'un autre côté, dans le cas classique, on a d'après (11)

$$w(x) = C/v = \sqrt{m}\, C / \sqrt{2(E - U(x))}, \quad C = 1/T_0. \qquad (38)$$

En égalant w (38) à $w = |f|^2$ (37) et en prenant en considération (30), on peut écrire

$$\sqrt{m}\, C / \sqrt{2(E - U(x))} = 1/\sqrt{b(x)} = 1/\sqrt{b_2 + E}$$

d'où

$$b_2(x) + E = (2/mC^2)\,(E - U(x)). \qquad (39)$$

Cette expression remplacée dans l'équation (29) donne

$$f'' + A(E - U(x))\, f = 0, \quad A = 2/mC^2 \alpha^2. \qquad (40)$$

On a ainsi l'équation déterminant la fonction de distribution $w = |f|^2$ avec le seul paramètre inconnu A dans son coefficient.

Afin de déterminer A appliquons l'équation (40) dans un cas particulier, à savoir à l'oscillateur harmonique (A, p.). On a dans ce cas

$$U(x) = \frac{k}{2} x^2, \quad k = 4\pi^2 \nu^2 m \qquad (41)$$

(ν, — fréquence de l'oscillateur). En remplaçant U (41) dans (40) et en posant

$$\sqrt[4]{(Ak/2)}\, x = \xi, \qquad \sqrt{(2A/k)}\, E = \lambda \qquad (42)$$

on trouve l'équation

$$(d^2 f/d\xi^2) + (\lambda - \xi^2)\, f = 0. \qquad (43)$$

Comme il est connu cette équation possède des solutions continues, uniformes et s'annulant à l'infini (des polynômes d'Hermite) pour des valeurs de λ formant un spectre discontinu, $\lambda = 2n + 1$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$). En remplaçant ces dernières en (42), on trouve pour E

$$E_n = \sqrt{k/2A}\,(2n + 1) = 2\pi\nu \sqrt{2m/A}\left(n + \frac{1}{2}\right). \qquad (44)$$

Comme nous avons dit en (A, p.), dans ce cas particulier nous exigeons que les valeurs élevées de E_n ($E_0 \ll E \leqslant E'$, (15)) coïncident avec celles qui sont données par la formule de Planck $E_n = nh\nu$, bien vérifiée par l'expérience. En comparant la dernière valeur de E_n avec celle donnée par (44), dans laquelle on néglige 1/2 devant n (n grand), on trouve

$$2\pi\nu \sqrt{2m/A} = nh\nu \qquad (45)$$

d'où, pour le paramètre inconnu A

$$A = 8\pi^2 m/h^2 = 2m/\hbar^2, \qquad \hbar = h/2\pi. \qquad (46)$$

En le remplaçant en (40) on aura finalement

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\, f = 0. \qquad (47)$$

C'est l'équation cherchée déterminant la fonction $f(x)$ et par conséquent aussi la fonction de distribution $w = |f|^2$ dans le cas linéaire, voilà pourquoi nous l'appellerons ici, pour unicité, équation de distribution de la probabilité ou simplement équation de probabilité. C'est évidemment l'équation bien connue d'amplitude de Schrödinger pour ce cas. Nous acceptons la validité de (47) pour chaque potentiel $U(x)$ donné, quoique en l'établissant nous ayons admis certaines restrictions sur l'allure asymptotique de la fonction b_2, donc pour U aussi. On peut aussi voir que pour d'autres allures de la fonction U les propriétés de f, déterminées par (47), sont en accord avec l'idée physique qui est à la base de (47).

Remarque. — Nous avons ainsi vu qu'en introduisant au lieu de la fonction $w(x, t)$ la fonction $f(x, t)$, resp. les fonctions $f_k(x)$ à l'aide des relations (21), (22), (20), l'étude de notre problème physique se ramène à la solution de l'équation différentielle (47). Mais peut-on dire que cela est la façon unique de faire correspondre à la fonction non négative $w(x, t)$ la fonction de signe variable $f(x, t)$ ou la fonction complexe $f(x, t)$ et qu'une autre correspondance ne ramènera pas le problème à un autre appareil mathématique approprié ? Nous allons montrer que la solution donnée est unique dans le domaine d'une classe assez large de fonctions, à savoir des fonctions rationnelles entières, où, d'après nous, il est naturel de chercher cette solution.

Supposons qu'il existe entre les fonctions w et f la relation quadratique (20′) (resp. 21), mais qu'au lieu de l'égalité (22) exprimant f comme fonction des fonctions f_k et des paramètres a_k, il existe une autre relation. Puisque (22) satisfait aux conditions physiques préliminaires (5)-(7), cette nouvelle relation, éventuellement plus générale que (22), doit la contenir comme cas particulier. Voilà pourquoi on peut admettre que f est une fonction des f_k et a_k telle que dans le développement de f suivant f_k, a_k, l'expression linéaire (22) ne soit qu'un premier terme d'un développement plus général, à savoir

$$f(x, t) = \sum_k a_k C_k(t)\, f_k(x) + \varphi(t, a_1, a_2, \ldots, f_1, f_2, \ldots) \qquad (22')$$

où le terme supplémentaire φ s'annule si tous les nombres a_k, sauf l'un quelconque a_e, s'annulent. Ainsi f (22′) satisfait-il à la première condition (a) imposée sur w. D'un autre côté en formant l'expression $w = |f|^2$, parmi les autres membres on trouve aussi le terme $|\varphi|^2$. La condition (5) (ou 24) montre de sa part que l'intégrale de $|\varphi|^2$ par rapport à x doit être nulle, et la condition (6) — que la valeur

moyenne de $|\varphi|^2$ par rapport à t doit être nulle pour chaque t_0, d'où il suit que $\varphi \equiv 0$.

Admettons maintenant que la relation entre w et la fonction cherchée f soit donnée, au lieu de (21), par

$$w(x, t) = |f(x, t)|^{2n} \quad (n = 2, 3 \ldots) \qquad (21')$$

et la relation entre f et les f_k — par (22) ou (22'). Alors les conditions (5), (6) mènent, comme il est facile de le vérifier, à des conditions que des intégrales par rapport à x des expressions de la forme $|f_i|^{2p} f_k|^{2q}$ (i, k, p, q = 1, 2,...) sont égales à zéro, et que la valeur moyenne par rapport à t de fonctions positives de t dans l'intervalle (t_0, ∞) pour chaque t_0 est aussi égale à zéro. Il s'ensuit que la supposition faite n'est pas vraie. On tire aussi la même conclusion de l'hypothèse que w est une certaine fonction rationnelle entière de $|f|^2$. Ainsi donc dans le domaine des fonctions continues, rationnelles et entières le problème indiqué de ramener la fonction w à une fonction de la nature de f n'a qu'une solution conduisant à l'équation de probabilité (47) pour f.

2. Cas des problèmes a deux et a trois dimensions. — Considérons maintenant le mouvement d'un corpuscule μ dans le plan (x, y) le champ $U(x, y)$ étant donné. A cause des formations Φ_k créées dans le champ et des fluctuations des corpuscules AS, le corpuscule μ se trouvera dans des états stationnaires différents A_k d'énergies moyennes E_k. Nous allons encore chercher la probabilité de présence $w(x, y)\, d\sigma$ de μ dans le domaine $d\sigma = dx\, dy$ en sortant toujours de la définition $w = \lim \Sigma \Delta t_i / T$. Pour chaque état stationnaire A_k de probabilité totale constante $a_k^2 \leqslant 1$ et de densité de probabilité $w_k(x, y)$ on introduit la fonction en générale complexe f_k pareille à (20)

$$f_k(x, y) = \sqrt{w_k(x, y)}\, e^{i\chi_k(x,y)} \qquad (48)$$

avec une convention analogue pour le signe de f_k qui change si on traverse les lignes où s'annule $w_k(x, y)$. Pour les mêmes raisons, comme dans le cas de (20), on considérera les fonctions f_k comme continues, uniformes, possédant des dérivés et nulles à l'infini. Au cours des créations ou des annulations des formations Φ_k le corpuscule μ peut passer par des états différents, par conséquent la densité de probabilité $w(x, y, t)$ sera une fonction du temps aussi (dans le sens indiqué en (A, p.)). On aura de même des relations de la forme (5)-(7), à savoir

$$\iint w(x, y, t)\, dx\, dy = \Sigma\, a_k^2 = 1 \qquad (49)$$

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} w(x, y, t)\, dt = \Sigma\, a_k^2\, w_k(x, y) \qquad (50)$$

$$\iint w_k(x, y)\, dx\, dy = 1 \qquad (k = 1, 2, \ldots). \qquad (51)$$

La fonction $w(x, y)$ peut être représentée, comme (21) sous la forme

$$w(x, y, t) = |f(x, y, t)|^2 \qquad (52)$$

$$f(x, y, t) = \Sigma\, a_k\, C_k(t)\, f_k(x, y) \qquad (53)$$

où $|C_k| = 1$. En remplaçant w (52) dans (49) on voit que la condition (49) reste valable si l'on a les conditions suivantes d'orthogonalité et de normalisation des f_k

$$\iint f_k^*(x, y)\, f_l(x, y)\, dx\, dy = 0 \quad (k \neq l) \qquad (54)$$

$$\iint |f_k(x, t)|^2\, dx\, dy = 1. \qquad (55)$$

Par conséquent les fonctions $f_k(x, y)$ peuvent encore être cherchées comme des fonctions propres correspondant aux valeurs propres E_k d'une équation linéaire aux dérivées partielles de second ordre. Elle peut être construite en suivant le schéma utilisé pour l'équation (47) dans le cas linéaire, mais elle peut aussi être directement écrite d'après les raisons suivantes : 1) Si la fonction U ne dépend pas d'une quelconque des variables x ou y, cette équation doit se transformer en l'équation (47) pour l'autre variable. 2) Si

$$U(x,y) = U_1(x) + U_2(y),$$

on doit avoir $f(x, y) = f_1(x)\, f_2(y)$, c'est-à-dire $w(x, y) = w_1(x)\, w_2(y)$ d'après (A, p. 203). On voit facilement que c'est l'équation

$$\Delta f + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x, y))\, f = 0. \qquad (56)$$

La généralisation de ces résultats pour le cas à trois dimensions est immédiate. On aura pour la fonction f qui détermine la probabilité $w = |f|^2$ l'équation suivante correspondant à (56)

$$\Delta f + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x, y, z))\, f = 0. \qquad (57)$$

3. Détermination de f en fonction du temps. — Nous nous sommes occupés jusqu'à maintenant des états stationnaires du corpuscule μ représentés par des fonctions f_k qui ne contiennent pas le temps et qui satisfont à l'équation (57). Le temps figure jusqu'à maintenant dans l'équation de continuité (9) et dans la densité de probabilité $w(r, t)$ (21) (on considère le cas général à trois dimensions, $r = r(x, y, z)$). Pour un état stationnaire fixe déterminé par une fonction f_k (20) (k donné), l'équation (9) est satisfaite puisqu'alors $\partial w / \partial t = 0$ et l'on aura (10), div $wv = 0$. Mais elle sera également satisfaite si au lieu de la fonction $f_k(r)$ (20) on prend la fonction $C_k(t)\, f_k(\ )$ de (22) ($|C_k| = 1$), puisque dans $w = |f_k|^2$ l'effet du temps disparaît. Donc la fonction $C_k(t)\, f_k(r)$ contenant le temps peut décrire un état stationnaire A_k de densité de probabilité $w_k(r) = |f_k(r)|^2$. Afin de déterminer la nature

des fonctions $C_k(t)$ en (22) on peut partir de l'indication suivante, basée sur des raisons physiques. Dans la formation Φ_k introduite plus haut il existe un phénomène périodique d'une certaine nature, et nous avons admis que sa fréquence ν_k est donnée par la formule de Planck $E_k = h\nu_k$. Il est naturel d'essayer de lier le facteur $C_k(t)$ en (22) au phénomène périodique en Φ_k en considérant $C_k(t)$ comme une fonction périodique du temps de fréquence ν_k, c'est-à-dire

$$C_k(t) = e^{-2\pi i\nu_k t} = e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \qquad (\delta_k(t) = -2\pi\nu_k t). \qquad (58)$$

(On a pris devant E_k le signe — pour conserver la forme des fonctions bien connues de la mécanique quantique.) On aura alors pour la fonction $C_k(t)\, f_k(r)$ que nous indiquerons par Ψ_k en l'écrivant dans les variables x, y, z,

$$\Psi_k(x, y, z, t) = f_k(x, y, z)\, e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \qquad (59)$$

$$f_k(x, y, z) = g_k(x, y, z)\, e^{i\gamma_k(x,y,z)}. \qquad (59')$$

La fonction f_k (59′) satisfait à l'équation (57). La fonction Ψ_k (59) satisfait à l'équation suivante (en omettant l'indice k)

$$\Delta\Psi - \frac{2m}{\hbar^2} U\Psi = -\frac{2im}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \qquad (60)$$

que l'on vérifie immédiatement, ou bien que l'on trouve en éliminant E de (57) et de la dérivée $\partial\Psi/\partial t$ tirée de (59). Nous admettons que (60) est l'équation générale à laquelle est soumise la fonction Ψ dans le cas aussi où le potentiel U contient le temps. Nous l'appellerons ici équation temporelle de distribution de la probabilité. Elle est, évidemment, identique à l'équation de Schrödinger pour ce cas.

En combinant l'équation (60) avec sa conjuguée on trouve, comme il est connu, l'équation de continuité

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho\boldsymbol{v} = 0 \qquad (61)$$

où $\rho = w$ et

$$\boldsymbol{v} = \frac{\hbar}{2im}\frac{1}{\Psi\Psi^*}(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*) \qquad (62)$$

et la condition de normalisation (en choisissant d'une façon convenable la constante multiplicative en Ψ)

$$\int |\Psi|^2\, d\tau = 1. \qquad (63)$$

Nous avons admis au début l'équation (61) comme équation de départ (9) (où $\boldsymbol{v}$ avait le sens d'une vitesse moyenne) et nous avons alors écrit la condition de normalisation (63) sous la forme (5).

Admettons maintenant que le potentiel U ne contient pas le temps. Alors la solution générale de l'équation (60) est une combinaison linéaire de solutions de la forme (59) à savoir

$$\Psi(x, y, z, t) = \sum a_k f_k(x, y, z)\, e^{-2\pi i\nu_k t} \qquad (64)$$

(a_k — des constantes réelles). La densité de la probabilité de présence sera

$$w(x, y, z, t) = |\Psi|^2 = \sum_k a_k^2 |f_k(x, y, z)|^2 + \sum_{k\neq l} a_k a_l\, e^{2\pi i\nu_{kl}t} f_k^*(x, y, z)\, f_l(x, y, z). \quad (65)$$

c'est-à-dire que w contient des membres périodiques par rapport à t de fréquence ν_{kl}. (65) a exactement la même forme que la fonction w (23) que nous avons écrite pour des raisons générales, sans y préciser la nature des fonctions $C_k(t)$.

4. Cas de présence d'un champ électromagnétique. — Nous allons maintenant étudier la deuxième hypothèse possible (A_2) pour le coefficient b_1 dans l'équation (26).

Les résultats trouvés jusqu'ici se rapportaient à un corpuscule μ sans charge dans un champ $U(x, y, z)$. Admettons maintenant que le corpuscule possède une charge e et qu'il existe outre le potentiel U un champ électromagnétique donné par le potentiel scalaire $\varphi(x, y, z)$ et le potentiel vecteur $\boldsymbol{A}(x, y, z)$. Si $\boldsymbol{A} = 0$, le cas ne sera pas essentiellement différent du précédent et pour englober le cas présent il suffit de remplacer simplement U par $U_0 = U + e\varphi$ dans l'équation (57), resp. (47). Nous allons maintenant faire la généralisation pour le cas où φ et $\boldsymbol{A}$ sont différents de zéro. On aura alors les relations bien connues de l'électrodynamique

$$E = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\varphi + U, \quad \boldsymbol{v} = \frac{1}{m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right). \quad (66)$$

Nous allons d'abord considérer le mouvement à une dimension de μ suivant OX en partant de l'équation générale de Sturm-Liouville (26). En même temps nous considérerons le deuxième cas possible (A_2) pour le coefficient b_1 indiqué après l'équation (20), à savoir $b_1 = ia_1$ (a_1 réel) et qui correspond tout à fait au cas du champ φ, $\boldsymbol{A}$.

Puisque dans le cas où $\varphi = 0$, $\boldsymbol{A} = 0$ on doit retomber sur l'équation trouvée (47), nous compléterons maintenant l'équation (26) d'un membre supplémentaire a_2, de façon que l'équation cherchée soit de la forme plus générale.

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + ia_1\frac{df}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) + a_2\right] f = 0. \quad (67)$$

Nous chercherons les fonctions inconnues a_1, a_2 dépendant sûrement des φ, $\boldsymbol{A}$, à l'aide du principe de correspondance. Pour y arriver, effectuons en (67) la substitution

$$f(x) = F(x) \exp\left(-\frac{i}{2}\int^x a_1(\xi)\, d\xi\right) \qquad (68)$$

qui transforme (67) en

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}x^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0) + a_2 - \frac{i}{2} a_0^1 + \frac{1}{4} a_0^2\right] F = 0. \quad (69)$$

Puisque les fonctions f et $\mathcal{F}$ d'après (68) s'annulent simultanément, les équations (67) et (69) auront les mêmes valeurs propres. Comme nous avons dit pour l'équation (47) (et de même pour (67), resp. (69)), la densité relative des valeurs propres tend vers zéro si $|E_n| \to \infty$ c'est-à-dire $(E_n - E_{n-1})/E_n \to 0$ si $|E_n| \to \infty$, ce qui mène à une distribution uniforme des niveaux d'énergie. Cela est vrai, dans le cas de l'équation (47), aussi pour des valeurs finies $|E_n|$ si en même temps $\hbar \to 0$. Il faut naturellement exiger que cette propriété existe aussi pour l'équation (67), resp. (69)), c'est-à-dire que pour $\hbar \to 0$ on retombe sur le cas classique. Pour cela il est nécessaire que, dans l'équation (69), $\hbar^2$ soit diviseur de tous les termes dans la parenthèse — dans le cas contraire on aurait eu la propriété mentionnée pour $\hbar \to 0$ indépendamment des valeurs des a_0, a_2, c'est-à-dire des φ, $\boldsymbol{A}$. Il ne peut sûrement pas en être ainsi pour des raisons physiques. Voilà pourquoi nous remplacerons dans l'équation (69) les nombres a_2, a_0^2, a_0' resp. par $a_2/\hbar^2$, $a_0^2/\hbar^2$, $a_0'/\hbar$ (cette dernière pour raison de dimensions). En revenant à la fonction f à l'aide de (68) on aura, au lieu de (69),

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} + \frac{ia_0}{\hbar}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{\hbar^2}[2m(E - U_0 + a_2] f = 0. \quad (70)$$

Faisons dans (70) la substitution $f = \exp(iS/\hbar)$ semblable à (31), et dans le résultat remplaçons la fonction S par le développement $S = \sum\limits_n (i\hbar)^n S_n$, en s'arrêtant aux deux premières approximations S_0, S_1. On arrive ainsi à deux égalités, d'où l'on tire facilement

$$S_0' = -\frac{a_0}{2} \pm \sqrt{\frac{a_0^2}{2} + 2m(E - U_0) + a_2} \quad (71)$$

$$S_1' = \frac{S_0''}{2S_0' + a_0} \quad (72)$$

d'où l'on aura $S_0(x)$ et $S_1(x)$ par intégration. Alors la dernière substitution pour f donne

$$f = \exp(iS_0/\hbar - S_1), \; |f|^2 = w = \exp(-2S_1). \quad (73)$$

En utilisant les relations $w = C_1/v$ (C_1 est une constante) et (66) on aura

$$\mathrm{e}^{-2S_1} = \frac{C_1\sqrt{m}}{\sqrt{2(E - U_0)}}. \quad (74)$$

L'égalité (74) sera satisfaite si d'un côté le numérateur S_0'' en (72) est remplacé par $S_0'' + a_0'/2$ (cela est équivalent à l'addition du terme $ia_0' f/2\hbar$ à la partie gauche de (70)) et si d'un autre côté la fonction inconnue a_2 dans S_0' (71) est remplacée par $-a_0^2/4$. En effectuant les opérations indiquées, on tirera de (73), (71), (72) (C_2 constante)

$$f(x) = \frac{C_2}{\sqrt[4]{2m(E - U_0)}} \quad (75)$$

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int^x \left(-\frac{a_0}{2} \pm \sqrt{2m(E - U_0)}\right) \mathrm{d}x\right].$$

Les formules (75), (66), (71) donnent ($|C_2|^2/C_1 = m$)

$$|f|^2 = \frac{|C_2|^2}{\sqrt{2m(E - U_0)}} = \frac{C_1}{v}, \quad (76)$$

$$mv = \sqrt{2m(E - U_0)} = p_x - \frac{e}{c}A_x = S_0' + \frac{a_0}{2}.$$

Si $A_x = 0$ on doit avoir $a_0 = 0$ (l'équation (70) doit devenir l'équation (47)), de façon que $S_0' = p_x$, c'est-à-dire $a_0 = -2eA_x/c$. En introduisant les valeurs trouvées de a_0, a_2 en (70) et en effectuant des petites transformations on représente facilement (70) sous la forme

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - \frac{ie}{c\hbar}A_x\right)^2 f + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U - e\varphi) f = 0 \quad (77)$$

qui est l'équation probabiliste cherchée — c'est l'équation d'amplitude connue de Schrödinger en cas de présence des potentiels électromagnétiques. Sa généralisation pour les cas de deux ou de trois dimensions s'effectue immédiatement de la façon dont on a trouvé l'équation (57) en partant de (47), et de même pour le cas où les potentiels dépendent du temps. Dans ce dernier cas, pour les mêmes raisons qui ont servi pour écrire l'équation (60), la partie droite de l'équation cherchée doit être identique à la partie droite de (60). On arrive ainsi à l'équation

$$\sum_{x,y,z}\left(\nabla_x - \frac{ie}{c\hbar}A_x\right)^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U - e\varphi)\Psi = -\frac{2im}{\hbar}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \quad (78)$$

5. Cas de plusieurs corpuscules. — Considérons plusieurs microcorpuscules $M_i(x_i, y_i, z_i) = M_i(r_i)$ ($i = 1, 2, \ldots, p$) en mouvement dans un champ donné si l'on connaît aussi leurs interactions, c'est-à-dire qu'on a le champ $U(\tau_i, \ldots, \tau_p)$ (par exemple des électrons dans un atome). D'après l'hypothèse d'existence dans le subvac des formations Φ et des fluctuations, le problème général quantique ici aussi sera de trouver la probabilité de distribution $\mathrm{d}w$ et l'énergie correspondante d'abord pour un état stationnaire A_k d'énergie E_k,

$$\mathrm{d}w_k(x_1, \ldots, z_p) = w_k\,\mathrm{d}\tau, \quad \mathrm{d}\tau = \prod_{i=1}^{p}\mathrm{d}\tau_i = \prod_{i=1}^{p}\mathrm{d}x_i\,\mathrm{d}y_i\,\mathrm{d}z_i \quad (79)$$

et puis pour des états de mouvement quelconque. En partant de w on trouvera, comme plus haut, la

fonction f, $w = |f|^2$. Puisque les mouvements des corpuscules en général ne sont pas indépendants on doit prévoir que la fonction $f(r_1, ..., r_p)$ satisfera à une équation unique (au lieu d'avoir des fonctions individuelles $f_i(r_i)$ satisfaisant à des équations individuelles). Si les corpuscules sont sans interactions, $U(r_1, ..., r_p) = \sum_1^p U_i(r_i)$, c'est-à-dire si leurs mouvements sont indépendants, il est clair que la densité de probabilité w doit prendre la forme

$$w = \prod_1^p w_i(\tau_i).$$

Alors l'équation pour f doit se décomposer en p équations individuelles, et l'on doit avoir

$$f(r_1, ..., r_p) = \prod_1^p f_i(r_i),$$

où les f_i sont des solutions des équations suivant lesquelles se décompose l'équation initiale. Bien entendu au cas où les corpuscules se réduisent à un seul, cette équation doit se transformer en l'équation (57). Alors il est facile de voir que pour une telle équation généralisée on doit prendre l'équation suivante

$$\sum_{i=1}^{p} \frac{1}{m_i} \Delta_i f + \frac{2}{\hbar^2} (E - U(r_1, ..., r_p)) f = 0. \qquad (80)$$

Si E_k est une valeur propre de (80) à laquelle correspond la fonction propre f_k on peut attacher à f_k un facteur représentant une fonction périodique par rapport au temps, et l'on aura ainsi une fonction Ψ_k, comme (59),

$$\Psi_k(r_1, ..., r_p, t) = f_k(r_1, ..., r_p)\ e^{-2\pi i \nu_k t}, \quad E_k = h\nu_k, \qquad (81)$$
$$|\Psi_k|^2 = |f_k|^2 = w_k,$$

où Ψ_k satisfait à l'équation suivante correspondant à l'équation pour un corpuscule (60) (en omettant l'indice k)

$$\sum_{l=1}^{p} \frac{1}{m_l} \Delta_l \Psi - \frac{2}{\hbar^2} U\Psi = -\frac{2i}{\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \qquad (82)$$

que l'on admet comme valable aussi dans le cas où le potentiel U dépend du temps. (C'est l'équation de Schrödinger pour p corpuscules.)

Remarque. — L'équation (82) ou (80) appliquée pour le cas de p électrons dans un atome donne en première approximation la solution connue menant aux termes « d'échange » que l'on interprète formellement par échange des positions des corpuscules. Puisque la définition de la probabilité w (79) ici est toujours de la forme de (1), on peut accepter que le fait mentionné soit en réalité lié à l'échange successif au cours du temps des positions des corpuscules et que la fonction w mesure l'effet moyen de cet échange.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Datzeff (A. B.). Sur l'interprétation de la mécanique quantique, I : *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 949.
[2] Naimark (M. L.), Lineinie differentzialnie operatori. (Opérateurs différentiels linéaires.) Tome I, Moscou, 1954.
[3] Sansone (G.), Obiknovennie differentzialnie uravnenia. (Équations différentielles ordinaires.) Tome I, Moscou, 1948.

ÉTUDE DE L'AMORTISSEMENT PAR RAYONNEMENT COHÉRENT EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Par HENRI BENOIT,

Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses.

Résumé. — On calcule la forme de raie d'absorption ou d'émission en R. M. N. lorsque l'amortissement par rayonnement cohérent est notable. Mais contrairement à la situation habituelle, les passages par la résonance en balayant le champ magnétique directeur ou la fréquence d'excitation ne sont pas équivalents et sont étudiés séparément. En particulier, le second mode de balayage met en évidence la bande passante de l'amplification du type Maser lorsque l'on observe l'émission stimulée. Les prévisions théoriques sont comparées avec les résultats expérimentaux obtenus dans des champs directeurs de l'ordre du gauss. Les mêmes équations ont aussi permis de calculer la plage d'accrochage et l'entraînement de fréquence lorsque le système fonctionne en auto-oscillateur du type « maser ».

Abstract. — First the author calculates the shape of absorption or emission lines in N. M. R. when the damping by coherent radiation is considerable. But here, contrary to the usual condition, passages by resonance sweeping the magnetic director field or frequency are not equivalent and are studied separately. Especially the second sweeping mode clearly points out the band with the Maser type amplification when we observe the stimulated emission of radiation. The theoretical predictions are compared with experimental results obtained a in magnetic director field of about one gauss. With the same equations, it is possible to calculate the circuit frequency range of oscillation and pulling when the system works as an auto-oscillator of Maser type.

I. **Introduction.** — La première étude du couplage entre les moments magnétiques nucléaires et le circuit oscillant est due à N. Bloembergen et R. V. Pound [1] qui ont montré que l'amortissement par rayonnement cohérent contribue à la disparition des composantes transversales du moment magnétique dans les expériences de *précession libre*, contribution caractérisée par un temps $\tau_R = (2\pi\gamma\eta\, M_0\, Q)^{-1}$. Les expériences ont été faites par A. Skoze et S. Meiboom [2]. Mais contrairement aux conclusions de Bloembergen et Pound cet amortissement contribue aussi à la largeur de raie dans les expériences *de passage lent* : la théorie en a été faite par Bruce [3] puis par Bloom [4] qui en donne un traitement général. Nous reprendrons ici les calculs de Bruce en les adaptant au mode de détection et de balayage que nous utilisons et décrirons les expériences de passage lent correspondantes.

II. **Dispositif expérimental** [5]. — Nous étudions la détection de la R. M. N. par la méthode du « Q mètre » [6] : un générateur de f. é. m. $e \cos \omega t$ attaque un circuit oscillant dont la bobine B est traversée par un courant de benzène où se produit la résonance magnétique des protons, et nous mesurons la tension E aux bornes de cette bobine en l'envoyant après amplification sur la déviation verticale d'un oscillographe (*fig.* 1).

La f. é. m. $e \cos \omega t$ est obtenue en couplant très faiblement la bobine B par mutuelle induction avec une autre bobine alimentée à courant constant par un générateur basse fréquence. Un dispositif multiplicateur de Q permet de régler la surtension du circuit oscillant.

La bobine B est située au centre d'un système de bobines de Helmoltz qui créent un champ magnétique H de l'ordre du gauss. Le courant de benzène

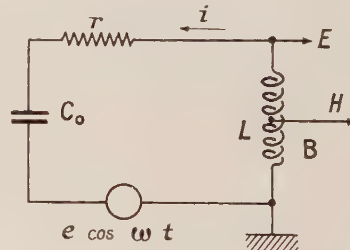


FIG. 1.

qui la traverse séjourne préalablement dans l'entrefer d'un électroaimant un temps suffisant pour y atteindre la polarisation d'équilibre. La durée de trajet entre l'électroaimant et la bobine B est suffisamment courte pour que la dépolarisation par relaxation soit faible de sorte que nous bénéficions de la polarisation obtenue dans l'électroaimant. Une bobine B′ placée dans le champ de fuite de l'électroaimant permet de retourner le moment magnétique nucléaire par passage adiabatique en champ inhomogène [5] permettant d'observer l'émission stimulée au lieu de l'absorption (*fig.* 2).

L'observation de la raie de résonance peut se faire soit en variant le champ magnétique H : c'est la technique habituelle de balayage en champ, soit

en variant la fréquence $\omega/2\pi$ du générateur B. F. : on étudie ainsi la bande passante du système. Ces différents balayages se font en plusieurs secondes de manière à réaliser les conditions de balayage lent, ils commandent aussi l'entrée horizontale de l'oscillographe grâce à un amplificateur continu.

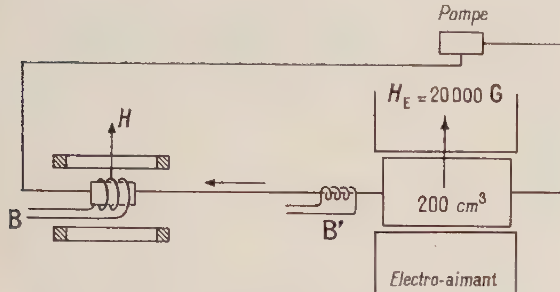


Fig. 2. — Schéma de principe de la circulation de benzène. La bobine B est la bobine du circuit oscillant de la figure 1. La bobine B′ permet de retourner éventuellement les moments magnétiques par passage adiabatique rapide en champ inhomogène.

III. **Mise en équation.** — Calculons la tension E aux bornes de la bobine B (*fig.* 1). Le courant i est donné par l'équation :

$$e + i\left(jL\omega + r + \frac{1}{jC\omega}\right) = 0 \quad (1)$$

la self L valant :

$$L = L_0[1 + 4\pi\eta(\chi' - j\chi'')] \quad (2)$$

χ' et χ'' étant respectivement les susceptibilités correspondant à la dispersion et à l'absorption introduites par la R. M. N. et η le coefficient de remplissage de la bobine.

Appelons ω_0 la pulsation de résonance du circuit électrique ($L_0 C_0 \omega_0^2 = 1$), Q sa surtension. En supposant Q élevé et ω voisin de ω_0, d'après (1) et (2) la tension $E = jL\omega i$ est donnée par l'équation :

$$\frac{e}{E} + \left[2\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} + 4\pi\eta\chi'\right] - j\left[\frac{1}{Q} + 4\pi\eta\chi''\right] = 0. \quad (3)$$

Les susceptibilités χ' et χ'', lorsque la saturation est négligeable sont données par les formules de Bloch :

$$\chi' = \frac{1}{2}\gamma M_0 T_2 \frac{\Omega - \omega}{1 + (\Omega - \omega)^2 T_2^2} \quad (4)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2}\gamma M_0 T_2 \frac{1}{1 + (\Omega - \omega)^2 T_2^2} \quad (5)$$

en appelant Ω la vitesse angulaire de Larmoor des spins nucléaires, $\Omega = \gamma H$, γ le rapport gyromagnétique, T_2 le temps de relaxation transversal et M_0 le moment macroscopique par unité de volume.

En introduisant les variables réduites suivantes :

$$Q_1 = 1/2\pi\gamma\eta M_0 T_2$$
$$\alpha = (\Omega - \omega) T_2 \quad (6)$$
$$\beta = (\omega - \omega_0)/\omega_0$$

l'équation (3) devient :

$$\frac{e}{E} + \left[\frac{1}{Q_1}\frac{\alpha}{1 + \alpha^2} + 2\beta\right] - j\left[\frac{1}{Q_1}\frac{1}{1 + \alpha^2} + \frac{1}{Q}\right] = 0. \quad (7)$$

Solution approchée. — On donne habituellement une solution approchée de cette équation en supposant $\beta = 0$ et $Q \ll Q_1$. La variation relative $\Delta E/E$ de la tension au moment du passage par la résonance est alors :

$$\Delta E/E = -4\pi\eta\gamma'' Q$$

et l'appareil est sensible au signal d'absorption.

Nous étudierons ici la solution de l'équation (7) en abandonnant les hypothèses simplificatrices précédentes et comparerons les résultats aux expériences correspondantes soit lorsqu'on balaye en champ magnétique faisant varier alors Ω, soit lorsqu'on balaye en fréquence, c'est alors ω qui varie dans les équations (6) et (7).

IV. **Forme de la raie lorsqu'on balaye en faisant varier le champ magnétique.** — Nous laissons la fréquence $\omega/2\pi$ du générateur constante et égale à la fréquence résonance $\omega_0/2\pi$ du circuit oscillant. Nous avons donc $\omega = \omega_0$ soit $\beta = 0$. La valeur de α est alors $\alpha = (\Omega - \omega_0) T_2 = \gamma\Delta H T_2$ en

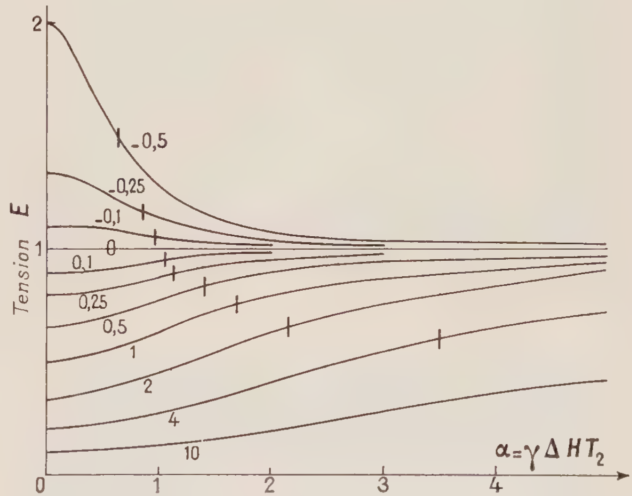


Fig. 3. — Forme de la raie lorsqu'on fait varier le champ magnétique H, pour différentes valeurs de Q/Q_1 notées sur chaque courbe. Q est la surtension du circuit oscillant et $Q_1 = 1/2\pi\gamma\eta M_0 T_2$ la surtension limite d'accrochage. La mi-largeur à mi-hauteur est indiquée sur chaque courbe par un trait vertical.

appelant ΔH le champ de balayage. L'équation (7) devient alors :

$$|E| = |e|\, Q \left[\left(\frac{Q}{Q_1}\frac{\alpha}{1+\alpha^2}\right)^2 + \left(1 + \frac{Q}{Q_1}\frac{1}{1+\alpha^2}\right)^2\right]^{-1/2}. \quad (8)$$

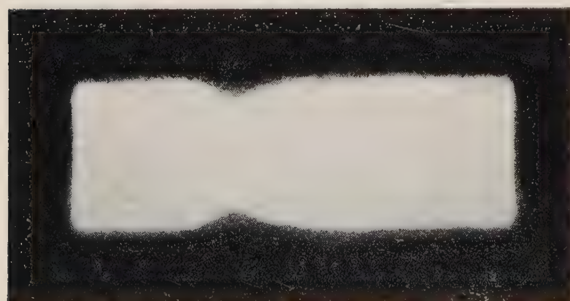
La figure 3 représente (E) en fonction de α pour différentes valeurs de Q/Q_1, la valeur de $|e|Q$ étant prise arbitrairement égale à 1.

Nous avons tracé aussi les courbes correspondantes à $Q_1 < 0$ c'est-à-dire à M_0 négatif : on observe alors l'émission stimulée.

On constate que la mi-largeur à mi-hauteur des courbes d'absorption est supérieure à 1 (en valeur relative), tandis qu'elle est inférieure dans le cas de l'émission stimulée. Pour $|Q/Q_1| \ll 1$ l'augmentation relative ε de la largeur de raie est donnée au deuxième ordre par la formule :

$$\varepsilon = \frac{3}{4}\frac{Q}{Q_1} - \frac{3}{32}\left(\frac{Q}{Q_1}\right)^2. \quad (9)$$

L'amplitude de la tension E lors du passage par la résonance est proportionnelle à $\frac{1}{1+Q/Q_1}$. Il résulte une dissymétrie notable entre les signaux d'absorption et d'émission respectivement proportionnels à $\frac{1}{1+Q/Q_1}$ et $\frac{1}{1-|Q/Q_1|}$.



a



b

Fig. 4. — Signal d'absorption (*a*) et signal d'émission (*b*) pour $Q_1 = 260$ et $Q = 110$. La largeur du balayage en champ magnétique est de 33 mG.

L'accord entre ces prévisions théoriques et les résultats expérimentaux représentés par les photographies n°s 4 et 5 est satisfaisant.



a



b

Fig. 5. — Signal d'absorption (*a*) et signal d'émission (*b*) pour $Q_1 = 260$ et $Q = 135$. La largeur du balayage en champ magnétique est de 33 m G.

V. **Forme de la raie lorsqu'on balaye en faisant varier la fréquence du générateur.** — Le champ magnétique H reste constant et réglé à une valeur telle que $\gamma H = \Omega = \omega_0$. La valeur de β

$$\beta = (\omega - \omega_0)/\omega_0$$

est alors :

$$\beta = -\frac{\alpha}{\omega T_2} = -\frac{1}{2}\frac{\alpha}{Q_n}$$

en posant $Q_n = \omega T_2/2$, Q_n est la surtension de la résonance magnétique nucléaire. L'équation (7) s'écrit alors :

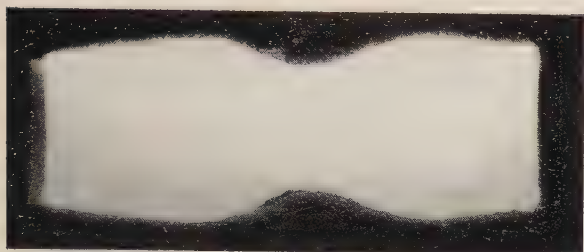
$$\frac{e}{E} + \left[-\frac{\alpha}{Q_n} + \frac{1}{Q_1}\frac{\alpha}{1+\alpha^2}\right] - j\left[\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_1}\frac{1}{1+\alpha^2}\right] = 0 \quad (10)$$

E en fonction de α ne peut plus être calculé en fonction du seul paramètre Q/Q_1, contrairement au paragraphe précédent. Nous n'avons pas entrepris

de tracer le réseau de courbes correspondant, mais nous étudierons cette équation dans les cas correspondants aux conditions effectivement réalisées.



a



b



c

FIG. 6. — (*a*) Courbe de réponse du circuit oscillant. Nous en déduisons sa surtension $Q = 110$.
(*b*) Signal d'absorption.
(*c*) Signal d'émission. La largeur du balayage en fréquence est de 18,7 H_z autour de 3 656 H_z.

Sur les oscillogrammes réprésentés figure 6, la condition $Q \ll Q_1$ est suffisamment réalisée pour que l'équation (8) se simplifie et devienne :

$$E = E_c(1 - 4\pi\eta\gamma' Q)$$

où E_c donné par :

$$\frac{e}{E_c} - \frac{\alpha}{Q_n} - \frac{j}{Q} = 0$$

est la tension aux bornes du circuit oscillant lorsqu'il n'y a pas d'absorption par R. M. N.

On détecte donc le signal d'absorption dû à la résonance magnétique nucléaire qui crée une crevasse dans la courbe de réponse du circuit électrique ou au contraire une saillie dans le cas de l'émission stimulée : c'est l'amplification du type



a



b

FIG. 7. — (*a*) Courbe de réponse du circuit oscillant, d'où $Q = 760$.
(*b*) Signal d'absorption dans les mêmes conditions. La largeur du balayage en fréquence est de 18,7 Hz.

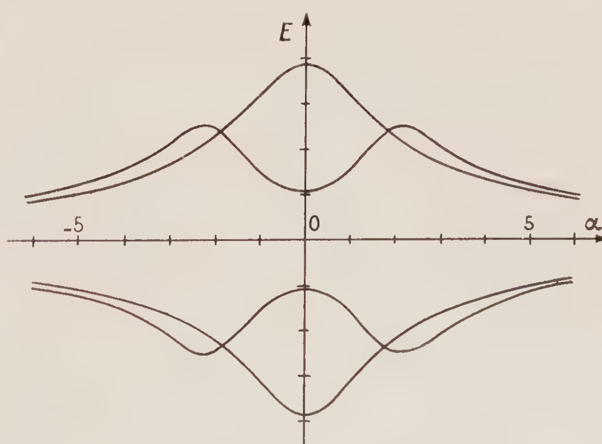


FIG. 8. — Courbe calculée à partir de l'équation 10 et correspondant aux conditions expérimentales de la figure 7 :

$$Q = 760 \qquad Q_n = 1\,070 \quad \text{et} \quad Q_1 = 260.$$

« Maser ». Nous pouvons alors déterminer sans correction la largeur à mi-hauteur, donc le temps de relaxation transversale $T_2 = 0{,}09$ s. La valeur correspondante de Q_n est :

$$Q_n = \omega T_2/2 = 1\,070.$$

Pour une valeur $Q/Q_1 = 2{,}9$, condition effectivement réalisée dans les résultats représentés (*fig.* 7) nous avons calculé E par l'équation 10. Le résultat de ce calcul est représenté par la figure 8, l'accord avec les résultats expérimentaux est bon et montre bien en particulier la diminution notable de la tension aux bornes du circuit au moment du passage par la résonance ; il y a par contre augmentation de la tension sur les « ailes » de la courbe. La largeur et la profondeur de cette crevasse vont d'ailleurs en augmentant avec la surtension du circuit comme le montre les résultats décrits dans la référence 5.

VI. **Calcul de la plage d'accrochage et de l'entraînement de fréquence d'un Maser.** — L'équation (7) permet de calculer la plage d'accrochage et l'entraînement de fréquence d'un Maser à R. M. N. Dans le cas d'un fonctionnement en Maser nous observons une tension E alors qu'il n'y a pas d'excitation ($e = 0$). Il faut donc :

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{Q_1}\dfrac{\alpha}{1+\alpha^2} + 2\beta = 0 \\ \dfrac{1}{Q_1}\dfrac{1}{1+\alpha^2} + \dfrac{1}{Q} = 0. \end{array}\right. \quad (11)$$

Ce système n'a de solution que pour Q_1 négatif et $Q \ll -Q_1$, nous retrouvons donc la condition d'accrochage d'un Maser (réf. 8) :

$$-2\pi\gamma\eta M_0 T_2 Q > 1.$$

La solution des équations (11) est alors :

$$\frac{\Omega - \omega_0}{\omega_0} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_n}\right)\sqrt{-\frac{Q}{Q_1} - 1} \quad (12)$$

$$\omega - \omega_0 = \frac{Q_n}{Q_n + Q}(\Omega - \omega_0). \quad (13)$$

L'équation (13) permet de calculer la fréquence d'oscillation $\omega/2\pi$ en fonction de la fréquence de résonance $\omega_0/2\pi$ du circuit oscillant et de la fréquence $\Omega/2\pi$ de la R. M. N. Écrite sous la forme :

$$\omega - \Omega = \frac{Q}{Q_n + Q}(\omega_0 - \Omega) \quad (14)$$

elle représente l'entraînement de fréquence.

L'équation (12) donne la plaque d'accrochage, désaccord maximum entre Ω et ω_0, tel que l'on observe quand même l'auto-oscillation. Nous retrouvons effectivement les résultats déjà établis par I. Solomon [9]. La comparaison des résultats expérimentaux avec les formules précédentes a été faite dans la référence [5].

Les équations précédentes ne permettent pas de calculer l'amplitude effective des oscillations : pour y arriver il faudrait tenir compte des termes non linéaires correspondants à la saturation que nous avons explicitement négligés dans les équations (4) et (5) donnant χ' et χ''. Ce calcul compte tenu du mouvement dans la bobine a été fait par une autre méthode dans la référence [5].

Manuscrit reçu le 16 janvier 1960.

RÉFÉRENCES

[1] Blœmbergen (N.) et Pound (R. V.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 9.
[2] Skoze (A.) et Meiboom (S.), *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 585.
[3] Bruce (C. R.), Norberg (R. E.) et Pake (G. E.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 419.
[4] Bloom (S.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 800.
[5] Benoit (H.), *Thèse*, Archives C. N. R. S. n° 38 814, *et Ann. Physique*, 1959, **4**, 1439.
[6] Grivet (P.), La résonance paramagnétique nucléaire. C. N. R. S., 1955, 164.
[7] Benoit (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3053 et 1958, **247**, 1985.
[8] Vladimirsky (K. V.), *Nuclear Istr. Nederl.*, 1949, **1**, 329.
[9] Solomon (I.), Séminaire de R. M. N., E. N. S., Paris, 24 novembre 1958.

ACTION DE L'OPÉRATEUR DE COLLISION ÉLASTIQUE DE BOLTZMANN SUR UNE FONCTION ISOTROPE DES VITESSES, DANS UN GAZ DE LORENTZ IMPARFAIT

Par E. MOREAU et J. SALMON,
Commissariat à l'Énergie Atomique

Résumé. — On explicite l'opérateur de collision élastique de Boltzmann pour la partie isotrope d'un gaz de Lorentz imparfait. On retrouve la formule de Chapman et Cowling et l'on en précise les domaines de validité, on propose d'autres expressions s'appliquant dans les domaines où cette formule s'avère en défaut.

Abstract. — The elastic collision operator is explained for the isotropic part of an imperfect Lorentzian gas.
The formula of Chapman and Cowling is reobtained and the fields in which it is valid are specified.
Other expressions are proposed for fields where this formula proves to be inapplicable.

Introduction. — L'utilisation de l'opérateur de collision élastique de Boltzmann se révèle dans la plupart des applications extrêmement ardue. Or le développement de la théorie cinétique des gaz donne une importance croissante à cet opérateur. Nous chercherons, ici, à l'expliciter, pour une fonction isotrope, et un gaz de Lorentz. Nous retrouverons la formule de Chapman et Cowling, nous en discuterons les conditions de validité et, nous proposerons d'autres expressions s'appliquant au domaine, pour lequel cette formule n'est plus satisfaisante.

Un gaz de particules lourdes de masse M est en équilibre thermique. Sa densité est N, et sa fonction de distribution est maxwellienne, à la température du milieu. Désignant cette fonction par $F(V)$ on peut écrire :

$$F(V) = N\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{MV^2}{2kT}}. \tag{1}$$

Avec : K : constante de Boltzmann,
$\boldsymbol{V}$: vecteur vitesse d'une particule M,
V : module de cette vitesse.

A ce gaz est mélangé un gaz de particules légères, de masse m, et de concentration n. On suppose $n \ll N$. Dans ces conditions la fonction de distribution $f(\boldsymbol{v})$ de ces particules ne dépend que des collisions avec les particules M.

Désignons alors, dans une collision de ce type, les vitesses avant et après choc par $\boldsymbol{v}$ et $\boldsymbol{v}'$ pour la particule m et par $\boldsymbol{V}$ et $\boldsymbol{V}'$ pour la particule M. g et g' représentent les vitesses relatives correspondantes :

$$\boldsymbol{g} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V} \tag{2}$$
$$\boldsymbol{g}' = \boldsymbol{v}' - \boldsymbol{V}'.$$

Les lois de conservation des quantités de mouvement et d'énergie cinétique s'écrivent :

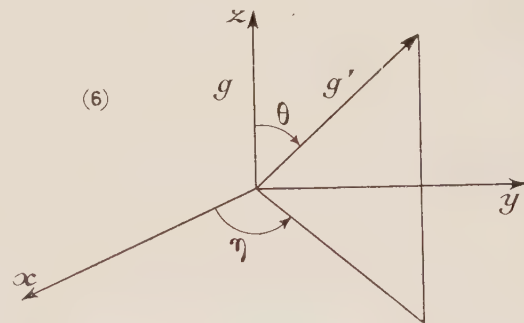
$$m\boldsymbol{v} + M\boldsymbol{V} = m\boldsymbol{v}' + M\boldsymbol{V}' \tag{3}$$
$$mv^2 + MV^2 = mv'^2 + MV'^2. \tag{4}$$

D'où l'on tire aisément :

$$g = g'. \tag{5}$$

Supposant la loi d'interaction centrale, et connaissant celle-ci, on peut en déduire la section efficace différentielle $\sigma(\theta, g)$ dans le système du centre de masse. θ désigne l'angle des vecteurs $\boldsymbol{g}$ et $\boldsymbol{g}'$. Nous définirons également l'angle η comme l'angle de la projection de $\boldsymbol{g}'$ sur un plan perpendiculaire à $\boldsymbol{g}$ avec une direction arbitraire de ce plan.

(6)



Les paramètres θ et η avec les équations (3) et (4) déterminent complètement $\boldsymbol{v}'$ et $\boldsymbol{V}'$ en fonction de $\boldsymbol{v}$ et $\boldsymbol{V}$.

Ainsi l'opérateur de collision élastique de Boltzmann s'écrit :

$$J(f) = \int_{\eta=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{V} (f'F' - fF)\, g\, \sigma(\theta, g)\, d\eta \sin\theta\, d\theta\, d\boldsymbol{V}. \tag{7}$$

On a désigné par f, f', F, F', les quantités $f(v)$, $f(v')$, $F(v)$, $F(v')$, et l'on a étendu l'intégration sur la totalité de l'espace des vitesses $\boldsymbol{V}$ dont $d\boldsymbol{V}$ désigne l'élément différentiel.

Action de J sur une fonction isotrope $f(v)$:
Posons :

$$f(v) = f_0 \cdot \varphi(v). \tag{8}$$

Avec :

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \qquad (9)$$

La fonction de distribution des molécules restant maxwellienne, nous avons :

$$(f'_0 F' - f_0 F) = 0 \qquad (10)$$

puisque :

$$mv^2 + MV^2 = mv'^2 + MV'^2 \qquad (11)$$

donc :

$$f'F' - fF = f'_0\, \varphi' F' - f_0\, \varphi F = f_0\, F(\varphi' - \varphi) \qquad (12)$$

où l'on a désigné par φ' et φ les quantités $\varphi(v')$ et $\varphi(v)$.

L'opérateur de collision, dans ces conditions, s'écrit :

$$J(f) = N(M/2\pi\, kT)^{3/2} . f_0 \int_{V=0}^{\infty} \int_{\beta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} (\varphi' - \varphi)\, e^{-MV^2/2kt}\, g\, \sigma(\theta, g)\, d\eta \sin\theta\, d\theta \sin\beta\, d\beta\, d\gamma\, V^2\, dV.$$

Les angles β, γ désignant la colatitude et la longitude de $\boldsymbol{V}$.

Calcul de la vitesse v'. — Ce calcul est effectué en appendice I. Il montre que le module de v' ne dépend que de θ, η, β, V et v. Ce module s'exprime par :

$$v' = v . \frac{1}{1+s} . (1 + s^2 + 2s\cos\theta)^{1/2} \left[\frac{1 + 2\frac{V}{v}[(s-1)\cos\beta\,(1-\cos\theta) + \sin\beta\sin\theta\sin\eta\,(s+1)] + 2\frac{V^2}{v^2}(1-\cos\theta)}{1 + s^2 + 2s\cos\theta}\right]^{1/2} \qquad (14)$$

si l'on a posé : $m/M = s$.

Si l'on porte v' tiré de (14) dans (13), on obtient une expression de $J(f)$ correcte, mais inextricable. Nous chercherons des approximations ayant un sens physique, en divisant les vitesses v en différents groupes à l'intérieur desquels les approximations seront d'un type particulier.

Nous distinguerons le groupe des vitesses élevées, de loin le plus important, et le groupe des vitesses très faibles.

L'influence du groupe des vitesses moyennes pourra le plus souvent être négligée.

A) Groupe des vitesses élevées. — On désigne par là les vitesses v pour lesquelles l'inégalité

$$(\overline{V^2})^{1/2}/v \ll 1 \qquad (15)$$

ou ce qui est identique :

$$3kT/Mv^2 \ll 1 \qquad (16)$$

est satisfaite. $\overline{V^2}$ représentant la vitesse quadratique moyenne des particules M.

Ces inégalités signifient que pour la quasi totalité du spectre des vitesses des particules M l'inégalité :

$$(V/v) \ll 1 \qquad (17)$$

est vérifiée. On posera par conséquent :

$$(V/v) = \alpha' \ll 1 \qquad (18)$$

et, on considérera cette quantité comme petite devant l'unité dans l'expression de J.

Nous avons déjà posé :

$$s^{1/2} = (m/M)^{1/2} \ll 1. \qquad (19)$$

Les quantités $s^{1/2}$ et α' sont du même ordre de grandeur pour un mélange de deux gaz en équilibre thermique, en l'absence de forces extérieures. Dans ce cas, en effet, la distribution des particules m est isotrope et maxwellienne

$$f = f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}. \qquad (20)$$

Et celle des particules M étant :

$$F = N(M/2\pi\, kT)^{3/2}\, e^{-MV^2/2kT}. \qquad (21)$$

On déduit :

$$\overline{V^2}/\overline{v^2} = m/M. \qquad (22)$$

La quantité $V/v = \alpha'$ est donc, en moyenne de l'ordre de grandeur de $s^{1/2}$.

En présence d'une force extérieure accélératrice, le rapport des vitesses quadratiques moyennes sera plus petit, le gaz de particules m possédant une température cinétique plus élevée que T.

Approximation de $J(f)$:

Considérant α' et $s^{1/2}$ comme des quantités du même ordre, et nous limitant au développement du 2e ordre, nous obtenons en tenant compte de (14)

$$v' = \frac{v}{1+s} (1 + 2s\cos\theta + s^2)^{1/2} \left[\frac{1 + 2\alpha'[(s-1)\cos\beta(1-\cos\theta) + (s+1)\sin\beta\sin\eta\sin\theta] + 2\alpha'^2(1-\cos\theta)}{1 + 2s\cos\theta + s^2}\right]^{1/2}. \qquad (23)$$

Et :

$$v' \simeq v\Big[1 + \alpha'(\sin\beta\sin\theta\sin\eta - \cos\beta(1-\cos\theta)) + \alpha'^2(1-\cos\theta) - \frac{\alpha'^2}{2}[\sin\beta\sin\theta\sin\eta - \cos\beta(1-\cos\theta)]^2 - s(1-\cos\theta)\Big]. \quad (24)$$

D'où les expressions :

$$v' - v \simeq v\Big[\alpha'(\sin\beta\sin\eta\sin\theta - \cos\beta(1-\cos\theta)) + \alpha'^2(1-\cos\theta) - \frac{\alpha'^2}{2}[\sin\beta\sin\theta\sin\eta - \cos\beta(1-\cos\theta)]^2 - s(1-\cos\theta)\Big] \quad (25)$$

$$(v'-v)^2 \simeq \alpha'^2 v^2 (\sin\beta\sin\eta\sin\theta - \cos\beta(1-\cos\theta))^2 \quad (26)$$

La quantité $v' - v$ est donc, dans ces conditions, une quantité petite vis-à-vis de v et nous pouvons considérer $\varphi(v')$ comme peu différent de $\varphi(v)$. Ceci permet d'obtenir une approximation de $\varphi(v') - \varphi(v)$ par un développement Taylorien, soit :

$$\varphi(v') - \varphi(v) \simeq (v'-v)\frac{d\varphi}{dv} + \left(\frac{v'-v}{2}\right)^2 \frac{d^2\varphi}{dv^2} \quad (27)$$

ou avec (25) et (26) :

$$\varphi(v') - \varphi(v) = \Big[\alpha'(\sin\beta\sin\theta\sin\eta - \cos\beta(1-\cos\theta)) + (1-\cos\theta)(\alpha'^2 - s) - \frac{\alpha'^2}{2}[\sin\beta\sin\eta\sin\theta - \cos\beta(1-\cos\theta)]^2\Big] v\frac{d\varphi}{dv} + \frac{\alpha'^2}{2}(\sin\beta\sin\eta\sin\theta - \cos\beta(1-\cos\theta))^2 v^2 \frac{d^2\varphi}{dv^2}. \quad (28)$$

Dans le même esprit,

$$\boldsymbol{g} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V} \quad (29)$$

$$g = (v^2 + V^2 - 2vV\cos\beta)^{1/2} = v(1 - 2\alpha'\cos\beta + \alpha'^2)^{1/2} \simeq v\left(1 - \alpha'\cos\beta + \frac{\alpha'^2}{2}\sin^2\beta\right) \quad (30)$$

et comme g diffère peu de v,

$$\sigma(g,\theta) = \sigma(v,\theta) + (g-v)\frac{d\sigma(v,\theta)}{dv} + \frac{(g-v)^2}{2}\frac{d^2\sigma(v,\theta)}{dv^2}. \quad (31)$$

Réunissant les approximations (28), (30, (31), il vient pour $J(f)$:

$$J(f) = 2\pi N\left(\frac{M}{2\kappa kT}\right)^{3/2} f_0 \int_{V=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\beta=0}^{\pi}\int_{\eta=0}^{2\pi} (\varphi(v') - \varphi(v))\, e^{-MV^2/2kT} g\sigma(g,\theta)\, d\eta \sin\theta\, d\theta \sin\beta\, d\beta\, V^2\, dV \quad (32)$$

l'intégration sur γ étant immédiate. L'intégration sur η est élémentaire car seul $\varphi(v') - \varphi(v)$ est fonction de η d'où :

$$J(f) \simeq 4\pi^2\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} f_0 N \int_{V=0}^{\infty}\int_{\beta=0}^{\pi}\int_{\omega}^{\pi}\Big[\Big[(\alpha'^2 - s)(1-\cos\theta) - \alpha'(1-\cos\theta)\cos\beta - \frac{\alpha'^2}{2}\Big[\frac{\sin^2\beta\sin^2\theta}{2} + \cos^2\beta(1-\cos\theta)^2\Big]\Big] v\frac{d\varphi}{dv} + \frac{\alpha'^2}{2}\Big[\frac{\sin^2\beta\sin^2\theta}{2} + \cos^2\beta(1-\cos\theta)^2\Big] v^2\frac{d^2\varphi}{dv^2}\Big] e^{-MV^2/2kT} g\sigma(g,\theta)\sin\theta\, d\theta\sin\beta\, d\beta\, V^2\, dV. \quad (33)$$

En tenant compte de (31) et (30), nous obtiendrons, une approximation de $\sigma(\theta, g)$:

$$\sigma(\theta, g) = \sigma(\theta, v) + \alpha' v\left(\frac{\alpha'}{2}\sin^2\beta - \cos\beta\right)\frac{d\sigma}{dv} + \frac{\alpha'^2 v^2}{2}\cos^2\beta\frac{d^2\sigma}{dv^2}. \quad (34)$$

Dans $J(f)$, les produits effectués, en négligeant les termes supérieurs à $\alpha'^2\ \alpha' s^{1/2}$ et s, nous amènent à :

$$J(f) \simeq 4\pi^2 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} f_0 N \int_{V=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} \left[v^2 \frac{d\varphi}{dv} \left[\sigma \left[(\alpha'^2 - s)(1 - \cos\theta) - \alpha'(1 - \cos\theta)\cos\beta \right.\right.\right.$$
$$- \frac{\alpha'^2}{2} \left[\frac{\sin^2\beta \sin^2\theta}{2} + \cos^2\beta (1 - \cos\theta)^2 \right] + \alpha'^2 (1 - \cos\theta) \cos^2\beta \Big]$$
$$\left.\left. + \frac{d\sigma}{dv} v [\alpha'^2 \cos^2\beta (1 - \cos\theta)] \right] + v^3 \frac{d^2\varphi}{dv^2} \sigma \frac{\alpha'^2}{2} \left[\frac{\sin^2\beta \sin^2\theta}{2} + \cos^2\beta (1 - \cos\theta)^2 \right] \right]. \quad (35)$$
$$e^{-MV^2/2kT} \sin\theta\, d\theta \sin\beta\, d\beta\, V^2\, dV.$$

L'intégration sur β donne ainsi :

$$J(f) = 8\pi^2 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} f_0 N$$
$$\int_{V=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \left[\alpha'^2 (1 - \cos\theta) \left(v^2 \frac{d\varphi}{dv} \sigma + \frac{v^3}{3} \frac{d\varphi}{dv} \cdot \frac{d\sigma}{dv} + \frac{v^3}{3} \frac{d^2\varphi}{dv^2} \cdot \sigma \right) + v^2 \frac{d\varphi}{dv} \sigma (1 - \cos\theta \right] e^{-MV^2/2kT} \sin\theta\, d\theta\, V^2\, dV. \quad (36)$$

Rappelons que :

$$\alpha' = V/v \quad \text{cf. (18)}$$

$$\int_0^{\infty} 4\pi V^2 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-MV^2/2kT}\, dV = 1 \quad (37)$$

$$\int_0^{\infty} 4\pi V^2 \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-MV^2/2kT}\, dV = 3kT/M._0 \quad (38)$$

L'intégration sur V est immédiate :

$$J(f) \simeq f_0 \left[\left[\frac{d\varphi}{dv} \cdot \left(3kT - \frac{m}{M} v^2 \right) \right.\right.$$
$$\left. \int_0^{\pi} 2\pi N \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \right]$$
$$+ \left[\frac{KT}{M} \cdot \frac{d\varphi}{dv} \int_0^{\pi} 2\pi N v \frac{d\sigma(v, \theta)}{dv} (1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \right]$$
$$\left. + \frac{KT}{M} \cdot \frac{d^2\varphi}{dv^2} \int_0^{\pi} 2\pi N \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \right]. \quad (39)$$

La quantité :

$$\nu_1 = N \int_0^{\pi} 2\pi v \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \quad (40)$$

appelée « fréquence de relaxation d'ordre 1 » part MM. Bayet, Delecroix et Denisse nous permettra, en remarquant que :

$$\nu_1/v = N \int_0^{\pi} 2\pi \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \quad (41)$$

$$\frac{d\nu_1}{dv} - \frac{\nu_1}{v} = N \int_0^{\pi} 2\pi v \frac{d\sigma(v, \theta)}{dv} (1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta \quad (42)$$

d'écrire (39) sous la forme :

$$J(f) = f_0 \left[\frac{d\varphi}{dv} \left(kT \left(\frac{d\nu_1}{dv} + \frac{2\nu_1}{v} \right) - \frac{m}{M} v \nu_1 \right) + \frac{kT}{M} \nu_1 \frac{d^2\varphi}{dv^2} \right]. \quad (43)$$

Mais nous avions posé : cf. (8) et (9) :

$$f = f_0\, \varphi = n\, e^{-mv^2/2kT} . (m/2\pi kT)^{3/2} . \varphi$$

donc :

$$\frac{d\varphi}{dv} = n^{-1} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-3/2} e^{+mv^2/2kT} \left(\frac{df}{dv} + \frac{mv}{kT} f \right) \quad (44)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dv^2} = n^{-1} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-3/2} e^{+mv^2/2kT} \quad (45)$$
$$\left(\frac{d^2 f}{dv^2} + \frac{2mv}{kT} \frac{df}{dv} + \left(\frac{mv}{kT}\right)^2 f \right).$$

Et finalement :

$$J(f) = \frac{m}{Mv^2} \frac{d}{dv} \left(v^3 \nu_1 \left(f + \frac{kT}{mv} \frac{df}{dv} \right) \right). \quad (46)$$

C'est la formule de Chapman et Cowling.

A l'équilibre $f = f_0$, $\varphi = 1$ et $J(f)$ s'annule. Cette formule, malheureusement, présente des inconvénients, puisqu'elle n'a de sens que pour $v \ll V$ En particulier, lorsqu'on désire calculer une fonction de distribution des particules m en résolvant par une méthode numérique l'équation de Boltzmann, la présence d'un point singulier à l'origine introduit des difficultés. Physiquement la formule de Chapmann et Cowling est fausse pour les cas où, en moyenne α' est supérieur ou égale à 1 c'est-à-dire pour $v < (\overline{V^2})^{1/2}$. Ceci, nous conduit à rechercher une formule pour les vitesses faibles.

B) Groupe des vitesses faibles. — Elles sont définies par :

$$V^2/v^2 \ll 1. \quad (47)$$

Examinons, d'abord le cas $v = 0$.

Vitesse : $v = 0$.

Reprenant (14) et tenant compte du fait que s est petit devant l'unité, nous obtenons :

$$v' = \frac{2V \sin\theta/2}{1 + s} \simeq 2V \sin\theta/2 \quad (48)$$

et de (30) :

$$g = V$$

d'où une expression de $J(f)$:

$$J(f) = 8\pi^2 . f_0 . N \left(\frac{M}{2\pi\, kT}\right)^{3/2} \int_{V=0}^{\infty} \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{-MV^2/2kT} (\varphi(2V \sin \theta/2) - \varphi(0))\, V^3 \sigma(V, \theta) \sin \theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}V. \tag{49}$$

Vitesse : $v = 0$.

On serait tenté d'effectuer un développement en série du type :

$$v' = 2V \sin \theta/2 \left[1 + \frac{v}{4V \sin^2 \theta/2} (\sin \theta \sin \beta \sin \eta(s+1) + \cos \beta (1 - \cos \theta)(s-1))\right]^{1/2}. \tag{50}$$

Malheureusement ce développement n'est pas valable lorsque $V \sin \theta/2$ est très petit. Il convient donc d'effectuer des coupures. On choisira deux bornes θ_m et V_m telles que

$$2V_m \sin \theta_m/2 \gg v. \tag{51}$$

Pour $v' = 2V \sin \theta/2$ et $V \sin \theta/2$ très petit, v' tendra vers v et $J(f)$ vers zéro, donc, en dessous des bornes ci-dessus nous supposerons $J(f) = 0$ et nous aurons :

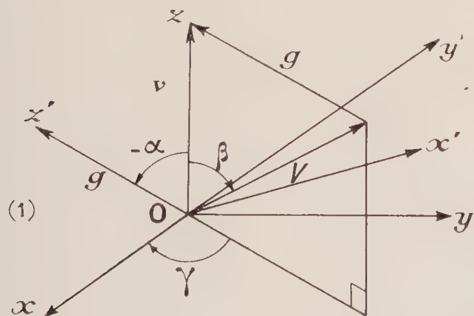
$$J(f) = 8\pi^2 f_0 . N \left(\frac{M}{2\pi\, kT}\right)^{3/2} . \int_{\theta_m}^{\pi} \int_{V_m}^{\infty} \mathrm{e}^{-MV^2/2kT} [\varphi(2V \sin \theta/2) - \varphi(0)]\, V^3 \sigma(V, \theta) \sin \theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}V \tag{52}$$

en admettant que :

$$g = V.$$

Malgré l'inconvénient de l'opérateur intégral (52), cette approximation de $J(f)$ aux vitesses faibles, devrait permettre de lever à la fois, les difficultés mathématiques rencontrées dans l'usage de la formule de Chapmann et Cowling à l'origine, et l'erreur physique commise en utilisant la même formule aux vitesses faibles.

Appendice I : Calcul de la vitesse $\boldsymbol{v}'$ après choc. — La fonction de distribution des particules m étant isotrope, nous prendrons comme système de coordonnées, un système de coordonnées cartésiennes où $\boldsymbol{v}$ est porté par Oz d'où les notations :



γ, β angles polaires de V (avec Ox arbitraire) ; α colatitude de $\boldsymbol{g}_{\parallel}$ équipollent à $\boldsymbol{g}$ passant par O ; η, θ angles polaires de $\boldsymbol{g}'$ dans un système d'axex Ox'y'z' où $\boldsymbol{g}_{\parallel}$ et sur Oz' et, Ox' dans le plan $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{V}$ (rotation de γ par rapport au 3e axe).

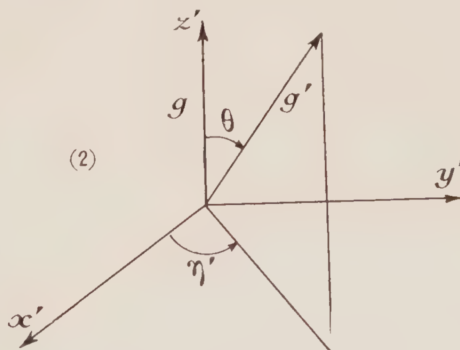
Si nous représentons la matrice de rotation de l'angle γ par rapport à l'axe i par $\sigma_{i,\gamma}$ nous aurons pour les coordonnées de $\boldsymbol{g}'$ dans le système Oxyz :

$$\begin{bmatrix} g'_x \\ g'_y \\ g'_z \end{bmatrix} = \sigma_{3,\gamma} . \sigma_{2,\alpha} . \sigma_{3,\eta} . \sigma_{2,\theta} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ g \end{bmatrix} \tag{3}$$

$$\begin{bmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{bmatrix} = \sigma_{3,\gamma} . \sigma_{2,\alpha} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ g \end{bmatrix} = \sigma_{3,\gamma} . \sigma_{2,\beta} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -V \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ v \end{bmatrix} \tag{4}$$

La conservation de l'impulsion et d'énergie, nous amène à :

$$(m + M)\, \boldsymbol{v}' = m\boldsymbol{v} + M\boldsymbol{V} + M\boldsymbol{g}'. \tag{5}$$



Donc, après avoir effectué (3) et (4) nous aurons :

$$g_x = - V \sin \beta \cos \gamma = g \sin \alpha \cos \gamma$$

$$g_y = - V \sin \beta \sin \gamma = g \sin \alpha \sin \gamma \tag{6}$$

g_z [illegible] $v - V \cos \beta$ [illegible] $= g \cos \alpha,$

D'où :

$$g'_x = (v - V\cos\beta)\cos\eta'\sin\theta - V\cos\theta\sin\beta$$
$$g'_y = g\sin\eta'\sin\theta \qquad (7)$$
$$g'_z = V\sin\beta\cos\eta'\sin\theta + (v - V\cos\alpha)\cos\theta.$$

Et :

$$\left(\frac{m+M}{M}\right)v'_x = (v - V\cos\beta)\cos\eta'\sin\theta\cos\gamma + V\sin\beta\,(1-\cos\theta)\cos\gamma - g\sin\eta'\sin\theta\sin\gamma$$
$$\left(\frac{m+M}{M}\right)v'_y = (v - V\cos\beta)\cos\eta'\sin\theta\sin\gamma + V\sin\beta\,(1-\cos\theta)\sin\gamma + g\sin\eta'\sin\theta\cos\gamma$$
$$\left(\frac{m+M}{M}\right)v'_z = V\sin\beta\cos\eta'\sin\theta + v\left(\frac{m}{M}+\cos\theta\right) + V\,(1-\cos\theta)\cos\beta. \qquad (8)$$

Le carré du module de $\boldsymbol{v}'$ sera donc obtenu, en faisant la somme des carrés des 3 équations (8).

En remarquant que les 2 premières équations sont de la forme :

$$A\cos\gamma - B\sin\gamma \quad \text{et} \quad A\sin\gamma + B\cos\gamma$$

nous voyons que la somme de leurs carrés est : $A^2 + B^2$ c'est-à-dire que le module de $\boldsymbol{v}'$ est indépendant de γ. Nous prendrons $\gamma = 0$ dans (8) et nous arriverons à :

$$v'^2 = \frac{M^2}{(m+M)^2}\,(v^2(1 + s^2 + 2s\cos\theta) + 2vV((s+1)\sin\beta\sin\theta\cos\eta' + (s-1)\cos\beta(1-\cos\theta)) + 2V^2(1-\cos\theta)) \qquad (9)$$

Or :

$$(m+M)/M = 1 + s \quad \text{avec} \quad s = m/M$$

la formule (9) serait la formule (14) du texte si l'on remplaçait l'angle arbitraire η' par son complément η. Cette substitution n'amène aucun changement aux résultats, et n'est motivée que par des raisons mnémotechniques.

Manuscrit reçu le 28 septembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

Bayet, Delcroix, Denisse, *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 795-803 ; 1955, **16**, 274-280 ; 1956, **17**, 923-930 ; 1956. **17**, 1006-1009.

Bayet, Physique électronique des gaz et des solides, Masson, Paris, 1958.

Chapman et Comling, The mathematical theory of non uniform gases, Cambridge University Press, 1939.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU SPECTRE DES ÉLECTRONS D'AUTOIONISATION EN RADIOACTIVITÉ β

par F. SUZOR,
Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay.

Résumé. — Faisant suite à des expériences déjà publiées sur le ^{32}P, ^{35}S, ^{147}Pm, les résultats sont donnés pour le ^{90}Y, ^{143}Pr et ^{22}Na. Contrairement aux intensités des raies *X*, *K* ou *L*, qui sont en bon accord avec la théorie de l'autoionisation, les spectres continus, mesurés entre 1 et 13 keV, des électrons d'autoionisation émis simultanément avec le rayonnement β sont en contradiction avec les prévisions théoriques (intensité plus grande, distribution spectrale différente et loi inversée en fonction de *Z*). Ceci s'expliquerait par une contribution des couches externes du cortège électronique considérablement plus importante que celle prévue par la théorie de l'autoionisation.

Abstract. — Following already published experiments on ^{32}P, ^{35}S, ^{147}Pm, results are given for ^{90}Y, ^{143}Pr and ^{22}Na. The intensities of the *X*, *K* or *L* lines, are in good agreement with the theory of autoionisation. On the other hand the continuous spectra, between 1 and 13 keV, of autoionisation electrons emitted simultaneously with β radiation disagree with theoretical predictions. (The intensity is greater, the spectral distribution is different, and the law of variation versus *Z* is inverted.) This could be explained by a contribution from external electronic shells considerably more important than that predicted by the autoionisation theory.

Introduction. — Lorsqu'un noyau radioactif se désintègre par émission β, le cortège électronique subit une perturbation le laissant parfois dans un état ionisé. La théorie de ce phénomène, appelé autoionisation, a été effectuée par Migdal [1] et Feinberg [2], puis par Levinger [3] et d'autres auteurs (voir pour une étude récente et une bibliographie détaillée la thèse de Grard [4]). Il existe trois moyens expérimentaux de vérifier ces théories : 1) La mesure des raies X consécutives au réarrangement de l'atome après autoionisation ; 2) la mesure de la charge de l'atome résiduel ; 3) la mesure du spectre continu des électrons émis lors de l'autoionisation et des raies Auger consécutives au réarrangement du cortège électronique.

En dehors du cas de la radioactivité β^+, ce dernier type de mesure est impossible par les méthodes ordinaires de spectrographie magnétique et nécessite que soient enregistrés en coïncidence les électrons du spectre β^- et les électrons d'autoionisation. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus et exposés dans cet article, sont la suite de travaux commencés avec G. Charpak [5 et 6].

Après une première expérience [5] obtenue avec un appareillage mal adapté au but recherché, nous avons construit [7] un spectromètre constitué de deux grands compteurs proportionnels accolés l'un à l'autre. La source étant vue de chacun des compteurs sous un angle solide voisin de 2π, l'excellent rendement ainsi obtenu rend possible, par la méthode des coïncidences, l'étude de phénomènes peu fréquents. Le fait que la source puisse, sans l'intermédiaire d'aucun absorbant, être en contact direct avec le gaz de l'un des deux compteurs permet l'étude du spectre des électrons jusqu'à des énergies aussi basses que 1 keV environ. Enfin les grandes dimensions des compteurs entraînent pour les électrons énergiques du spectre β une perte d'énergie suffisante pour que la séparation entre eux et les électrons de plus faible énergie émis simultanément soit possible. L'étude de ce type de spectromètre, les précautions à prendre et l'élimination des coïncidences parasites ont déjà été exposées dans les publications précédentes [6 et 7].

Yttrium 90. — Ce radioélément se désintègre par émission β^- et possède un spectre dont l'énergie limite est de 2,26 MeV. Les sources étaient obtenues par séparation sur résine échangeuse d'ions à partir d'une solution contenant en équilibre ^{90}Sr et ^{90}Y ; une activité de l'ordre du centième de microcurie était déposée par évaporation thermique sous vide sur une membrane mince de formvar aluminisé d'environ 40 μg/cm² et d'un diamètre de 5 mm. Les compteurs proportionnels étant remplis de propane, une série de mesures a été faite sous une pression de 57 cm de mercure et une autre sous une pression de 8 cm. La source était en contact direct avec le gaz du compteur 1 et les impulsions enregistrées dans celui-ci étaient, après amplification, comptées dans un sélecteur à 50 canaux ; dans le compteur 2, seules étaient enregistrées après amplification et passage dans un sélecteur à seuil, les impulsions correspondant à une énergie perdue dans le compteur supérieure à 25 keV. Les coïncidences obtenues entre les deux compteurs fournissent entre 1 et 13 keV environ le spectre des électrons émis simultanément avec le rayonnement β. Les phénomènes parasites qui pourraient s'ajouter à ce spectre sont les suivants :

1) Les photons émis simultanément avec le rayonnement β ; leur importance relative est négligeable, comme le montre d'ailleurs une expérience annexe obtenue en recouvrant la source avec un écran mince perméable aux photons et arrêtant les électrons

2) Les coïncidences obtenues par un électron β perdant une très petite partie de son énergie dans le compteur 1 et associé à un électron ou à un photon d'énergie supérieure à 25 keV et enregistré dans le compteur 2. Les dimensions des compteurs sont suffisantes pour que, avec un remplissage en propane sous une pression de 57 cm de mercure, le spectre β ait un maximum vers 15 à 20 keV et fournisse très peu d'impulsions inférieures à 10 keV. Dans ces conditions ce type de coïncidences parasites est absolument négligeable jusqu'à 10 ou 12 keV ; par contre c'est lui qui interdit dans le cas présent l'exploitation des résultats pour des énergies supérieures

3) Les coïncidences obtenues par un électron β ayant un parcours de quelques millimètres dans le compteur 1 et ensuite renvoyé dans le compteur 2 par rétrodiffusion sur une molécule du gaz. Ce phénomène peut être étudié en faisant varier le diamètre de la membrane supportant la source qui constitue un diaphragme de séparation entre les deux compteurs et en modifiant la pression de remplissage des compteurs. Dans les conditions expérimentales utilisées, ce phénomène est négligeable.

4) La projection par le rayonnement β d'électrons dans le support de la source ou dans la matière environnante. Ceci a déjà fait l'objet d'une étude détaillée [5] montrant que ce phénomène ne peut être responsable que d'une faible partie du spectre obtenu ; il est d'ailleurs d'autant moins important que l'énergie du rayonnement β est plus grande. Dans le cas présent le spectre de la figure 1 a été obtenu après soustraction d'une correction estimée [6] de ce phénomène dont l'importance relative varie de 10 % à 30 % entre 5 et 13 keV et peut être pratiquement négligée en dessous de 5 keV.

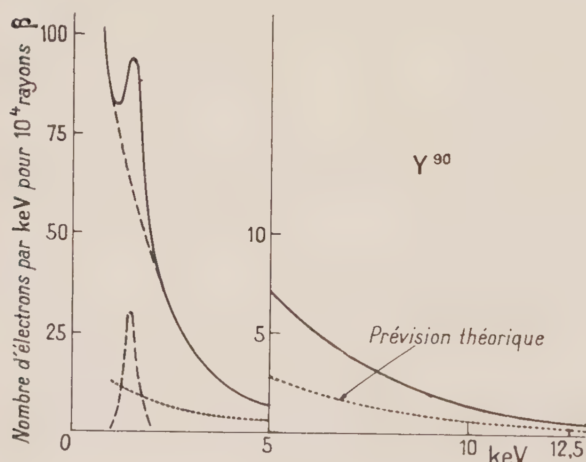


Fig. 1.

Le spectre des électrons représenté sur la figure 1 et associé au rayonnement β de l'yttrium 90 se décompose en un fond continu décroissant avec l'énergie et un pic correspondant aux électrons Auger de la couche L. Grâce au sélecteur à 50 canaux utilisé et à la durée de chaque mesure excédant plusieurs heures, les fluctuations statistiques ne sont pas gênantes pour la précision des mesures, celles-ci étant surtout limitées par la stabilité de l'amplification du compteur proportionnel et par le recouvrement des séries de mesures faites avec des valeurs différentes d'amplification. Cette précision est de l'ordre de 5 % au début du spectre à 1 keV et décroît jusqu'à environ 20 ou 30 % à la limite du spectre vers 13 keV.

Une prévision du spectre continu, tirée de la théorie de autoionisation a été tracée en pointillé sur la figure 1. On voit que l'accord n'est pas satisfaisant comme le montrent les chiffres du tableau suivant.

^{90}Y	de 1 à 3 keV	de 3 à 8 keV	de 8 à 13 keV
—	—	—	—
Spectre continu expérimental	97.10^{-4}	38.10^{-4}	6.10^{-4}
Théorie de l'autoionisation	16.10^{-4}	14.10^{-4}	3.10^{-4}

La courbe théorique de 1 à 13 keV sur la figure 1 a été obtenue en utilisant, outre la forme théorique du spectre pour les couches K et L une probabilité d'autoionisation de $0,9/Z^2$ pour la couche K et une probabilité de $8/Z^2$ pour la couche L, tenant ainsi compte de l'effet d'écran suivant les estimations de Levinger ; la théorie prévoit dans ce domaine d'énergie une contribution négligeable pour les couches M et suivantes.

Il n'a pas été tenu compte de la rétrodiffusion des électrons par la membrane de formvar supportant la source. Même dans les conditions de géométrie utilisées, il ne semble pas que cet effet amène une surestimation du spectre supérieure à 30 % environ. Par contre tout effet d'autoabsorption entraînerait une sous-estimation du spectre ; étant donné la netteté du pic des électrons Auger de la couche L, et la pureté du radioélément employé, il est légitime de penser que l'autoabsorption des électrons du spectre continu doit être faible.

Praséodyme 143. — Ce radioélément se désintègre par émission β^- et possède un spectre dont l'énergie limite est de 0,93 MeV. Les sources étaient obtenues comme dans le cas de l'yttrium par évaporation thermique sous vide sur une membrane mince à partir d'un radioélément pur en provenance d'Harwell, contenant, d'après la notice d'envoi, 40 mg de matière par millicurie. Les compteurs

proportionnels étant remplis de propane sous une pression de 57 cm de mercure, les conditions expérimentales étaient par ailleurs semblables à celles décrites précédemment pour l'yttrium — (les spectres de la figure 2 ont été obtenus après soustraction d'une correction relativement plus faible que celle indiquée pour l'yttrium et correspondant à la projection par le rayonnement β d'électrons dans la matière environnant la source). — Sur la figure 2, le spectre 1 correspond à une source recouvrant une surface de l'ordre du millimètre carré et devant contenir environ 25 μg/cm² de matière ; le spectre 2 correspond à une source plus largement étalée et devant contenir environ 2 μg/cm² ; la quantité appréciable de matière contenue dans la source 1 est responsable d'une auto-absorption du spectre décroissant avec l'énergie et parfaitement compatible avec la loi d'absorption des électrons dans ce domaine d'énergie [8]. Il est même très probable que, en dessous de 4 à 5 keV, le spectre 2 est encore inférieur au spectre réel par effet d'auto-absorption. L'intensité minimum du rayonnement

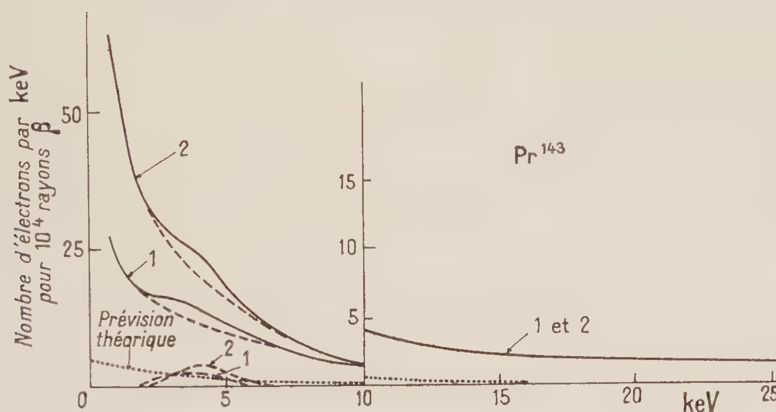


Fig. 2.

nécessitée par l'expérience n'a cependant pas permis d'étaler plus la source ou de diminuer son intensité.

Le spectre des électrons représenté sur la figure 2 et associé au rayonnement β du praséodyme 143, se décompose en un fond continu décroissant avec l'énergie et un pic correspondant aux électrons Auger de la couche *L*. La prévision théorique tracée sur cette figure tient compte, comme dans le cas de l'yttrium, de l'effet d'écran suivant les estimations de Levinger et correspond pratiquement entièrement à une ionisation dans la couche *L*, les contributions de la couche *K* et des couches *M* et suivantes étant négligeables dans ce domaine d'énergie.

Comme dans le cas de l'yttrium, la comparaison entre théorie et expérience est résumée dans le tableau suivant :

^{143}Pr	de 1 à 3 keV	de 3 à 8 keV	de 8 à 13 keV
Spectre continu expérimental source 2	74.10^{-4}	76.10^{-4}	21.10^{-4}
Théorie de l'autoionisation	6.10^{-4}	5.10^{-4}	3.10^{-4}

Ces résultats ne tiennent pas compte de la rétrodiffusion des électrons par la membrane de formvar supportant la source. Par contre nous avons vu qu'étant donné la qualité insuffisante des sources, l'autoabsorption pourrait être appréciable en dessous de 4 à 5 keV.

En plus de ces résultats relatifs aux électrons

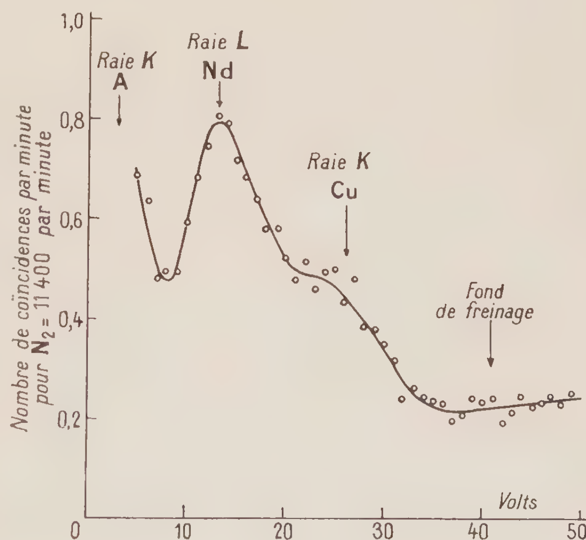


Fig. 3.

une expérience en tout point semblable à celle déjà publiée [6] pour le prometheum 147, a donné pour le praséodyme 143 l'intensité du pic à 5,2 keV des raies *X-L* du néodyme obtenues par autoionisation.

Les compteurs étaient alors remplis d'un mélange d'argon sous une pression de 60 cm de mercure et de propane sous 6 cm. Dans le compteur 1, vu de la source sous un angle solide 2π, les photons étaient enregistrés à travers un écran de 20 mg/cm² de beryllium. Dans le compteur 2, vu de la source sous un angle solide légèrement inférieur à 2π, était enregistré le rayonnement β perdant une énergie supérieure à 12 keV (11 400 impulsions par minute). La figure 3 reproduit le spectre des impulsions en coïncidence dans les deux compteurs, obtenu dans un sélecteur à 50 canaux après soustraction du mouvement propre et des coïncidences fortuites connus avec précision. Le pic de 5,2 keV dont on veut mesurer l'intensité est superposé à un fond continu de freinage et à une faible raie de 8,0 keV qui est la raie *X-K* du cuivre, correspondant à une ionisation des parois du compteur par des photons de plus grande énergie ; la remontée vers les basses énergies correspond au flanc de la raie *X-K* de l'argon de 3,0 keV, provenant de l'ionisation par le rayonnement β des atomes d'argon voisins de la source. La séparation du pic de 5,2 keV s'opère facilement et permet d'obtenir, compte tenu des angles solides et de l'efficacité du compteur, pour les raies *X-L* d'autoionisation, que le pouvoir de résolution du compteur ne permet pas de séparer, la valeur $(3,5 \pm 0,4)\ 10^{-4}$. En admettant pour le rendement de fluorescence de la couche *L* du néoydme la valeur 0,18 on trouve pour la probabilité d'autoionisation dans la couche *L* la valeur $(1,9 \pm 0,2) 10^{-3}$ en bon accord avec celle prévue par la théorie de Levinger qui est $8/Z^2 = 2,2.10^{-3}$.

Sodium 22. — Ce radioélément se désintègre par émission β^+ avec un spectre dont l'énergie maximum est 0,54 MeV, suivie de l'émission d'un γ de 1,276 MeV. Les sources étaient obtenues comme précédemment par évaporation thermique sous vide et les compteurs proportionnels étant remplis par du propane sous une pression de 57 cm de mercure, les conditions expérimentales étaient les mêmes que dans les cas précédents. La désintégration éventuelle du sodium 22 par capture électronique ou l'annihilation des électrons positifs étaient pratiquement sans influence dans les conditions expérimentales choisies ; par contre l'existence du γ émis à la suite du β^+ rend plus abondant un des types de coïncidences parasites déjà mentionné lors de l'étude de l'yttrium 90 ; il s'agit des coïncidences obtenues d'une part entre un électron enregistré dans le compteur 1 (spectre N_1) et d'autre part un γ enregistré dans le compteur 2 ; dans ce dernier on enregistre un nombre constant d'impulsions correspondant à une perte d'énergie supérieure à 25 keV. Le spectre parasite des coïncidences ainsi obtenues est proportionnel au spectre N_1 qui, faible en dessous de 10 et 12 keV commence ensuite à croître rapidement ; la correction de cet effet parasite est obtenue en lui attribuant au delà de 20 keV la totalité du spectre des coïncidences : le coefficient de proportionnalité étant ainsi déterminé, on obtient par soustraction un spectre nul par définition à partir de 20 keV ; de 13 à 20 keV l'arbitraire de l'hypothèse admise rend les résultats incertains, par contre au-dessous de 13 keV, la correction effectuée est faible étant donné le minimum du spectre N_1 dans ce domaine. Le spectre en coïncidences ainsi obtenu de 1,5 à 13 keV est représenté sur la figure 4.

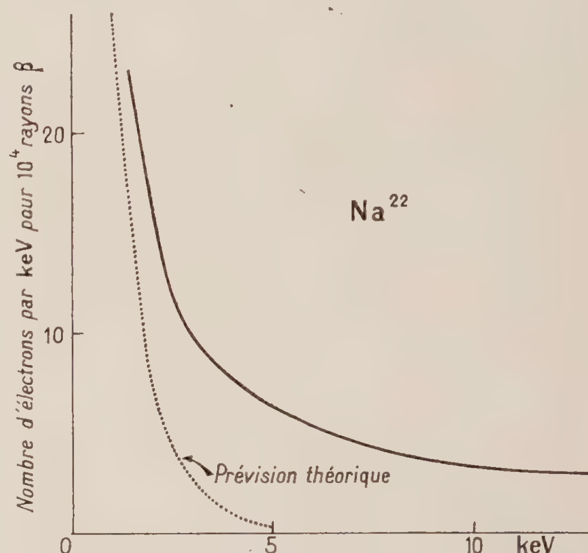


FIG. 4.

Malheureusement la raie des électrons Auger de la couche *K* a une énergie trop faible pour apparaître sur le spectre de la figure 4. La qualité du radioélément employé permet de penser que les sources utilisées contiennent moins de 0,5 μg/cm² de matière et que l'autoabsorption des électrons doit y être faible. Comme dans les cas précédents il n'a pas été tenu compte de la rétrodiffusion de ces électrons sur la membrane supportant la source. La courbe théorique représentée sur la figure 4 a été obtenue en utilisant pour la couche *K* une probabilité d'autoionisation égale à $0,65/Z^2$, la correction d'écran proposée par Levinger ne semblant pas se justifier dans ce cas. La comparaison entre théorie et expérience est résumée dans le tableau suivant :

^{22}Na	de 1,5 à 5 keV	de 5 à 10 keV
Spectre expérimental	38.10^{-4}	23.10^{-4}
Théorie de l'autoionisation	12.10^{-4}	1.10^{-4}

Ce résultat expérimental est en accord avec celui obtenu pour le sodium 22 par Hamilton, Langer et Smith [9]. Ces auteurs employant un spectromètre magnétique obtiennent au delà de 2 keV un spectre d'électrons négatifs décroissant moins vite et

d'intensité plus grande que ce que prévoit la théorie de l'autoionisation.

Je remercie M. Jean Mérinis pour l'aide apportée dans la préparation des sources utilisées dans ces expériences.

Discussion des résultats. Comparaison avec la théorie. — Si l'on considère les résultats expérimentaux relatifs à l'yttrium 90, au praséodyme 143 et au sodium 22 et qu'on y ajoute ceux que j'avais précédemment publiés en collaboration avec G. Charpak [6] obtenus dans les mêmes conditions et relatifs au phosphore 32, au soufre 35 et au prometheum 147 on peut en tirer les conclusions suivantes :

1) Le spectre continu des électrons associés au rayonnement β présente dans tous les cas le même aspect de décroissance rapide en fonction de l'énergie. Au début du spectre à 1 keV, l'intensité des différents spectres est pratiquement proportionnelle à Z, exception faite pour le praseodyme 143 pour lequel nous avons vu qu'une partie des électrons de faible énergie devait être absorbée dans la matière elle-même de la source. Au delà de 3 à 4 keV, les intensités des spectres quoique croissants avec Z, augmentent moins vite que proportionnellement à Z ; l'yttrium cependant fait exception à cette règle ayant dans cette région une intensité plus faible.

Les spectres continus des électrons associés au rayonnement β des 6 radioéléments étudiés sont reportés sur la figure 5, ainsi que les spectres prévus par la théorie de l'autoionisation.

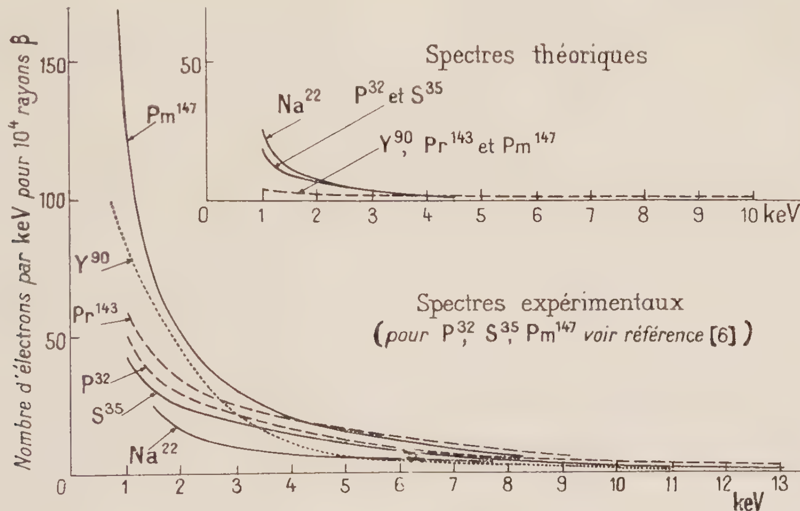


Fig. 5.

Le désaccord important entre ces résultats expérimentaux et la théorie porte sur plusieurs points. D'abord les valeurs expérimentales sont beaucoup plus grandes que celles prévues par la théorie ; ensuite la théorie prévoit un spectre décroissant beaucoup moins vite dans le cas des éléments lourds ; enfin la théorie prévoit un spectre dont l'intensité décroît avec Z alors que l'expérience fournit le résultat inverse. Il faut aussi noter que si pour les éléments légers on extrapole à 0 les courbes expérimentales suivant une loi de croissance moins rapide que celle prévue par la théorie on peut obtenir une valeur totale de l'ionisation à peu près en accord avec la valeur théorique. Par contre pour les éléments lourds ceci n'est plus exact, puisque les intensités des spectres des électrons entre 1 et 13 keV seulement sont pour l'yttrium 90 et le prometheum 147 respectivement 14.10^{-3} et 20.10^{-3}, les probabilités totales d'autoionisation étant respectivement d'après la théorie 6.10^{-3} et $2,4.10^{-3}$.

2) Les intensités des raies X, K ou L que nous avons mesurées sont dans tous les cas en accord satisfaisant avec la théorie de l'autoionisation. (L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est toujours inférieur à un facteur 2.)

3) Les intensités des raies des électrons Auger que nous obtenons ne se prêtent pas à des conclusions quantitatives précises mais sont en bon accord avec les intensités, connues des raies X et les valeurs admises des rendements de fluorescence.

Il résulte de ces faits que le spectre continu des électrons ainsi obtenu ne provient pas en majorité des couches internes K et L comme le prévoit la théorie de l'autoionisation, mais qu'il faut au contraire envisager une contribution de l'ensemble du cortège électronique. Dans la mesure où l'intensité de ce spectre est proportionnel à Z, ce qui est vérifié entre 1 et 4 keV environ. cela donne une probabilité d'ionisation par électron du cortège indépendante de Z. En résumé le manque total d'accord entre ces expériences et la théorie se manifeste par une distribution spectrale des électrons émis simultanément avec le rayonnement β plus intense et d'une forme différente que celle prévue, et aussi

par une loi en fonction de Z inverse de celle attendue.

Parmi toutes les autres recherches expérimentales effectuées sur l'autoionisation en radioactivité β, la plupart ont porté sur la mesure de l'intensité des raies X des couches K ou L. Ces mesures sont comme les nôtres (voir ci-dessus ^{143}Pr et [6]) en bon accord avec la théorie de l'autoionisation et ont porté sur les éléments suivants : ^{32}P [10], ^{35}S [11], ^{90}Sr et ^{90}Y [12 et 13], ^{147}Pm [14 et 15], RaE [12, 13 et 14]. Snell et Pleasonton ont abordé l'étude expérimentale de l'autoionisation en mesurant la charge du noyau de recul après désintégration par émission β du ^{85}Kr ; la probabilité totale d'autoionisation dans l'ensemble des 3 couches K, L et M a été trouvée égale à $9,9.10^{-2}$ et dans la couche N égale à $10,9.10^{-2}$. La théorie de Migdal fournit, en tenant compte de l'effet d'écran, la valeur $3,17.10^{-2}$, pour les 3 couches K, L et M et la théorie de Levinger une valeur plus faible ; par contre un calcul plus récent de Green [17] fournit pour les couches K, L et M la valeur $4,4.10^{-2}$ et pour la couche N la valeur 9.10^{-2}. Si cet accord peut être considéré comme satisfaisant, il faut cependant noter que la probabilité expérimentale de trouver une charge supérieure à 2 est nettement plus grande que celle prévue par la théorie. Pour l'étude directe du spectre des électrons émis simultanément avec le rayonnement β il existe seulement l'expérience citée plus haut sur le ^{22}Na [9] et des expériences de Duquesne [18] sur les radioéléments ^{32}P, ^{35}S et RaE, qui par une méthode de coïncidences trouvait un spectre d'une intensité plus grande que celle prévue par la théorie.

Les électrons négatifs signalés par Bruner [19] dans le rayonnement du ^{44}Sc n'ont pas été confirmés par Blue et Bleuler [20].

Le phénomène d'autoionisation se présente aussi lors de la désintégration par capture électronique. Nous avons déjà publié [6] les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec le ^{55}Fe se désintégrant par capture K ; nous n'avons trouvé aucun électron associé dans ce cas à la raie X-K de 5,9 keV avec comme limites supérieures les valeurs $3\ 10^{-4}$ dans la bande de 1 à 7 keV et $0,5.10^{-4}$ dans la bande de 10 à 14 keV et $0,5.10^{-4}$ dans la bande de 15 à 20 keV ; ces limites supérieures sont beaucoup plus grandes que les valeurs prévues par la théorie [22] (de 15 à 1.10^{-6} par keV dans le domaine de 1 à 20 keV) mais beaucoup plus faibles que les intensités anomales que nous avons trouvées dans le cas de la radioactivité β dans le même domaine d'énergie. Miskel et Perlman [21] étudiant à l'aide d'un compteur proportionnel les phénomènes consécutifs au réarrangement du cortège électronique après désintégration par capture électronique de l'argon 37 ont obtenu un résultat en bon accord avec celui prévu par la théorie [22] (le spectre des électrons obtenus de 6 à 10 keV décroît moins vite que ne le prévoit la théorie, le désaccord n'excédant cependant jamais le facteur 2). Mesurant au moyen d'une chambre Wilson l'intensité relative des électrons éjectés par autoionisation lors de la désintégration par capture K du fer 55, Porter et Hotz [23] ont obtenu dans le domaine d'énergie entre 30 et 205 keV un résultat en bon accord avec la théorie. Cet accord a aussi été obtenu par Langevin [24] étudiant au compteur proportionnel les électrons Auger et le fond continu d'électrons émis lors de la désintégration par capture électronique du germanium 71. Par contre Soltysik (*Thèse* non publiée, voir référence [9]) étudiant par spectrométrie magnétique les électrons éjectés dans le domaine de 10 à 400 keV lors de la désintégration par capture K du berylium 7 a obtenu un résultat de 10 à 40 fois plus grand que celui prévu par la théorie et un spectre décroissant moins vite en fonction de l'énergie que celui théoriquement prévu.

Manuscrit reçu le 20 janvier 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Migdal (A.), *J. Phys.*, U. R. S. S., 1941, **4**, 449.
[2] Feinberg (E. L.), *J. Phys.*, U. R. S. S., 1941, **4**, 424.
[3] Levinger (J. S.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 11.
[4] Grard (F.), *Thèse*, Université libre de Bruxelles, 1958.
[5] Charpak (G.) et Suzor (F.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 378.
[6] Suzor (F.) et Charpak (G.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 25 ; 1959, **20**, 31 ; 1959, **20**, 647.
[7] Charpak (G.) et Suzor (F.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 167 A.
[8] Lane (R. O.) et Zaffarano (D. J.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 960.
[9] Hamilton (J. H.), Langer (L. M.) et Smith (W. G.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 2010.
[10] Renard (G. A.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 681.
[11] Rubinson (W.) et Howland (J. J.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1610.
[12] Renard (G. A.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 575.
[13] Michalowicz (A.) et Bouchez (R.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 578.
[14] Boehm (F.) et Wu (C. S.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 518.
[15] Langevin-Joliot (H.), *Ann. Physique*, 1957, **2**, 16.
[16] Snell (A. H.) et Pleasonton (F.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 740.
[17] Green (A. E. S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1646.
[18] Duquesne (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 195 et *Thèse*.
[19] Bruner (J. A.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 282.
[20] Blue (J. W.) et Bleuler (E.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1324.
[21] Miskel (J. A.) et Perlman (M. L.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1683.
[22] Primakoff (H.) et Porter (E. T.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 903 et 930.
[23] Porter (F. T.) et Hotz (H. P.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 903 A.
[24] Langevin (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 664.

OSCILLATIONS COLLECTIVES D'UN SYSTÈME DE TROUS EN PRÉSENCE DE PHONONS

Par A. COUMES,
École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.

Résumé. — L'effet d'écran électrostatique dû à des particules légères entourant des particules lourdes de charge opposée peut, dans certaines conditions, être caractérisé indépendamment de la nature des particules écrantées. Les oscillations collectives des trous sont traitées par analogie avec les phonons ; leur amortissement semble très faible.

Abstract. — The screening effect of light particles surrounding heavy particles (the charge of which is of the opposite sign) can be characterized independently of the screened particles. The collective oscillations of holes are derived by analogy with phonons. The damping of these oscillations is shown to be very small.

L'étude, suivant les méthodes de traitement collectif, du comportement des milieux contenant des particules électrisées positivement et négativement conduit à chercher à généraliser ces méthodes au cas où le milieu étudié contient deux systèmes de particules positives lourdes (ions et trous) et un système de particules négatives légères (électrons). En effet, un système de particules lourdes entourées d'un écran de particules légères et de charge électrique opposée peut être le siège d'oscillations collectives : par exemple les oscillations collectives des ions écrantés par les électrons constituent les phonons [1], [2], [3]. De même Nozières et Pines [4] ont montré la possibilité de calculer les fréquences collectives d'un système de trous écrantés par les électrons, ces oscillations constituent les demons (Dependant Electronic Motion). Il semble donc intéressant d'étudier les causes d'amortissement de ce système d'oscillations. Nozières et Pines ont montré que l'amortissement d'un demon par interaction avec les électrons, avec les trous ou avec d'autres demons était parfaitement négligeable ; mais l'on peut considérer également une autre cause d'amortissement : les oscillations du réseau cristallin dans lequel évolue le système de demons [5]. Dans cet article nous présenterons un procédé d'étude du système de demons en présence du système de phonons.

Nous considérons un système constitué par des électrons (A), des trous (B) et des ions (C) ; donc deux sortes de particules lourdes : ions et trous dont les actions électrostatiques sont écrantées par les électrons.

Exposons brièvement les principes qui nous conduisent à l'écriture d'un Hamiltonien où apparaissent les opérateurs correspondant aux deux types d'oscillations collectives dont nous voulons étudier les interactions.

1. **Usage des fluctuations de densité.** — Le mouvement de chaque type de particules est décrit en faisant usage des fluctuations de densité.

Par exemple pour les particules A :

$$\rho^{A}(x) = \sum_{A} \delta(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}_{A}) = \sum_{A,k} e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{x}-\mathbf{x}_{A})}$$

d'où

$$\rho_k^A = \sum_{A} e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}_A}$$

qui représente la $k^{\text{ième}}$ composante de Fourier de ρ^A d'où l'écriture de l'Hamiltonien du système :

$$H = \sum_{A} \frac{P_A^2}{2m_A} + \sum_{B} \frac{P_B^2}{2m_B} + \sum_{C} \frac{P_C^2}{2m_C} + \sum_{k \neq 0} \frac{2\pi}{k^2} (e_A \, \rho_k^A + e_B \, \rho_k^B + e_C \, \rho_k^C)^2. \quad (1)$$

La précision $k \neq 0$ signifiant qu'une particule A par exemple est en mouvement dans un milieu dont le potentiel est déterminé par les autres particules.

2. **Introduction de l'effet d'écran et limitation aux interactions à grande distance.** — L'effet d'écran électrostatique que les charges négatives A exercent sur les particules B et C sera caractérisé par l'introduction de grandeurs Δe et $\Delta e'$. On remplace les charges e_B par des charges $e_B - \Delta e$ réparties avec la même densité ρ^B ; de même aux charges e_C nous substituons des charges $e - \Delta e'$ réparties avec la densité ρ^C. D'où l'Hamiltonien :

$$\begin{aligned} H = & \sum_{A} \frac{P_A^2}{2m_A} + \sum_{B} \frac{P_B^2}{2m_B} + \sum_{C} \frac{P_C^2}{2m_C} \\ & \sum_{k<k_C} \left(\frac{4\pi}{k^2}\right)^{1/2} [e_A \, \rho_k^A + (e_B - \Delta e) \, \rho_k^B + (e_C - \Delta e') \, \rho_k^C]^2 \\ & + \sum_{k<k_C} \frac{4\pi}{k^2} \Big[e_A \, \Delta e \, \rho_k^A \, \rho_k^{*B} + e_C \, \Delta e \, \rho_k^C \, \rho_k^{*B} + e_A \, \Delta e' \, \rho_k^A \, \rho_k^{*C} \\ & + e_B \, \Delta e' \, \rho_k^B \, \rho_k^{*C} + \left(e_B - \frac{\Delta e}{2}\right) \Delta e \, \rho_k^B \, \rho_k^{*B} \\ & + \left(e_C - \frac{\Delta e'}{2}\right) \Delta e' \, \rho_k^C \, \rho_k^{*C} \Big] + H_{\text{S.R.}} \end{aligned} \quad (2)$$

ρ^{*B}_k et ρ^{*C}_k désignant les imaginaires conjugués de ρ_k^B et ρ_k^C.

En remarquant que seules les actions à grande distance entrent en ligne de compte pour régir le comportement collectif de notre système, nous pourrons limiter les sommations sur k à $k < k_C$ (k_C représentant l'inverse de la longueur d'onde de Debye), quitte à ajouter un terme $\sum_{k>k_C} = H_{S.R.}$ rendant compte des actions à courte distance.

Remarques :

1. Les grandeurs Δe et $\Delta e'$ caractéristiques de l'effet d'écran ne sont pas arbitraires : dans la sommation sur k ce sont des fonctions de k dont nous verrons plus loin l'évaluation.
2. Dans nos sommations ce sont les groupes de lettres kA, kB, kC qui constituent en réalité les indices de sommation. Lorsque la nécessité apparaîtra nous désignerons par k, l etc... les rangs de différentes composantes de Fourier.

3. **Introduction de variables collectives.** — Dans l'Hamiltonien précédent (2) nous pouvons séparer les termes correspondants à plusieurs sortes d'oscillations collectives en utilisant la méthode indiquée par Bohm et Pines [6].

a) Plasma global. — Dans le terme quadratique de (2) introduisons la variable collective P_k en même temps que nous introduisons un groupe de conditions subsidiaires assurant la conservation des états propres :

$$P_k \, \psi = 0 \qquad \text{pour tout } k \qquad k < k_C.$$

En appelant Q_k la coordonnée collective associée à la quantité de mouvement collective P_k et en effectuant la transformation canonique :

$$\psi = e^{iS/\hbar} \, \Phi$$

avec pour fonction génératrice :

$$S = \sum_{k<k_C} i \left(\frac{4\pi}{k^2}\right)^{1/2} \left[e_A \, \rho_k^A + (e_B - \Delta e) \, \rho_k^B + (e_C - \Delta e') \, \rho_k^C\right] Q_k.$$

L'Hamiltonien (2) prend la forme :

$$H = \sum_A \frac{P_A^2}{2m_A} + \sum_B \frac{P_B^2}{2m_B} + \sum_C \frac{P_C^2}{2m_C} + \sum_{k<k_C} \frac{1}{2} \Big\{ P_k P_k^* + 4\pi \left[\frac{n_A \, e_A}{m_A} + \frac{(e_B - \Delta e) \, n_B}{m_B} + \frac{(e_C - \Delta e') \, n_C}{m_C}\right] Q_k Q_k^* \Big\}$$
$$+ \sum_{k<k_C} \left(\frac{4\pi}{k^2}\right)^{1/2} Q_k \Big[\sum_A e_A \, e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{x}_A} \frac{i\boldsymbol{k}}{m_A} \left(\boldsymbol{P}_A - \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{2}\right) + \sum_B e_B \, e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{x}_B} \frac{i\boldsymbol{k}}{m_B} \left(\boldsymbol{P}_B - \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{2}\right) - \sum_C e_C \, e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{x}_C} \frac{i\boldsymbol{k}}{m_C} \left(\boldsymbol{P}_C - \frac{\hbar \boldsymbol{k}}{2}\right)\Big]$$
$$+ \sum \frac{4\pi}{k^2} \Big[e_A \, \Delta e \, \rho_k^A \, \rho_k^{*B} + e_C \, \Delta e \, \rho_k^C \, \rho_k^{*B} + e_A \, \Delta e' \, \rho_k^A \, \rho_k^{*C} + e_B \, \Delta e' \, \rho_k^B \, \rho_k^{*C} + \left(e_B - \frac{\Delta e}{2}\right) \Delta e \, \rho_k^B \, \rho_k^{*B} + \left(e_C - \frac{\Delta e'}{2}\right) \Delta e' \, \rho_k^C \, \rho_k^{*C}\Big]$$
$$+ U + H_{S.R.} \qquad (3)$$

La deuxième ligne de cette expression correspond à un système d'oscillateurs indépendants dont les fréquences sont données par :

$$\omega_k' = 4\pi \left[\frac{n_A \, e_A^2}{m_A} + \frac{n_B (e_B - \Delta e)^2}{m_B} + \frac{n_C (e_C - \Delta e')^2}{m_C}\right]$$

n_A, n_B, n_C représentent les nombres de particules A, B, C par unité de volume.

Ce sont les oscillations d'ensemble du « système global » de trois espèces de particules. Ces oscillations de fréquence très élevée sont couplées aux particules A, B, C par les termes qui constituent les troisième, quatrième et cinquième lignes de l'Hamiltonien (3). Ce couplage est extrêmement faible [6] ; nous ne considérerons plus les termes $P_k \, Q_k$ dans notre étude car ils n'ont que peu d'influence dans le domaine qui nous occupe.

U représente le terme de « phase aléatoire » de la forme :

$$\sum_{k,l} \frac{\boldsymbol{k}.\boldsymbol{l}}{|k| \, |l|} Q_k \, Q_l$$

nous le négligeons par la suite [6].

Finalement nous restons avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_A \frac{P_A^2}{2m_A} + \sum_B \frac{P_B^2}{2m_B} + \sum_C \frac{P_C^2}{2m_C}$$
$$+ \sum_{k<k_C} \frac{4\pi}{k^2} \Big[e_A \, \Delta e \, \rho_k^A \, \rho_k^{*B} + e_C \, \Delta e \, \rho_k^C \, \rho_k^{*B} + e_A \, \Delta e' \, \rho_k^A \, \rho_k^{*C} + e_B \, \Delta e' \, \rho_k^B \, \rho_k^{*C} + \left(e_B - \frac{\Delta e}{2}\right) \Delta e \, \rho_k^B \, \rho_k^{*B} + \left(e_C - \frac{\Delta e'}{2}\right) \Delta e' \, \rho_k^C \, \rho_k^{*C}\Big] \qquad (4)$$

et l'ensemble de conditions subsidiaires, qui par la transformation canonique est devenu :

$$\left[e_A \, \rho_k^A + (e_B - \Delta e) \, \rho_k^B + (e_C - \Delta e') \, \rho_k^C\right] \psi = 0 \text{ pour } k < k_C.$$

b) Phonons et demons. — Séparons en deux parties chaque composante ρ_k^B et ρ_k^C des fluctuations de densité : un terme individuel et un terme collectif :

$$\rho_k^B \to \rho_k^B + \frac{\pi_k}{\sqrt{\dfrac{4\pi \, e_B \, \Delta e}{k^2}}}$$

$$\rho_k^C \to \rho_k^C + \frac{p_k}{\sqrt{\dfrac{4\pi \, e_B \, \Delta e'}{k^2}}}.$$

Les nouvelles variables collectives ainsi introduites sont reliées aux fluctuations de densité et aux coordonnées collectives X_k et q_k par la transformation canonique $\psi = e^{iS/\hbar}\Phi$ avec

$$S = \sum_{k<k_C} -\sqrt{\frac{4\pi\, e_B\, \Delta e}{k^2}}\, \rho_k^B\, X_k - \sqrt{\frac{4\pi\, e_C\, \Delta e'}{k^2}}\, \rho_k^C\, q_k.$$

La partie intéressante de l'Hamiltonien devient alors :

$$\begin{aligned} H = {} & \sum_A \frac{P_A^2}{2m_A} + \sum_B \frac{P_B^2}{2m_B} + \sum_C \frac{P_C^2}{2m_C} \\ & + \sum_{k<k_C} \frac{1}{2}\left[\pi_k \pi_k^* + \frac{4\pi\, n_B\, e_B\, \Delta e}{m_B} X_k X_k^*\right] \\ & + \sum_{k<k_C} \frac{1}{2}\left[p_k p_k^* + \frac{4\pi\, n_C\, e_C\, \Delta e'}{m_C} q_k q_k^*\right] \\ & + \sum_{k<k_C}\left[\left(\frac{4\pi\, e_A^2\, \Delta e}{k^2\, e_B}\right)^{1/2} \rho_k^A\, \pi_k^* + \left(\frac{\Delta e\ e_C}{e_B\ \Delta e'}\right)^{1/2} \pi_k^*\, p_k \right. \\ & \quad + \left(\frac{4\pi\, e_A^2\, \Delta e'}{k^2\, e_C}\right)^{1/2} \rho_k^A\, p_k^* + \left(\frac{\Delta e'\ e_B}{e_C\ \Delta e}\right)^{1/2} p_k^*\, \pi_k \\ & \quad \left. + \left(\frac{e_B - \Delta e}{2e_B}\right) \pi_k \pi_k^* + \left(\frac{e_C - \Delta e'}{2e_C}\right) p_k p_k^*\right]. \end{aligned} \qquad (5)$$

Avec

$$\Omega_k = \frac{4\pi\, n_B\, e_B\, \Delta e}{m_B} \quad \text{et} \quad \omega_k^2 = \frac{4\pi\, n_C\, e_C\, \Delta e'}{m_C}.$$

Et les conditions subsidiaires résultant de l'introduction des variables collectives $p_k\ \pi_k$ deviennent :

$$p_k\, \psi = 0 \rightarrow \left(\rho_k^C - \frac{p_k}{\sqrt{\frac{4\pi\, e_C\, \Delta e'}{k^2}}}\right)\psi = 0$$

$$\pi_k\, \psi = 0 \rightarrow \left(\rho_k^B - \frac{\pi_k}{\sqrt{\frac{4\pi\, e_B\, \Delta e}{k^2}}}\right)\psi = 0.$$

Les oscillateurs demons et phonons apparaissent dans les deuxième et troisième lignes de (5). Pour les identifier nous cherchons à calculer les fréquences correspondantes Ω_k et ω_k. Pour calculer la fréquence des demons Ω_k Nozières et Pines ont suggéré une transformation canonique qui, éliminant au premier ordre les interactions demons-particules A dans l'Hamiltonien, fasse également disparaître les variables demons des conditions subsidiaires. On obtient ainsi une relation entre Δe et k ; et cette relation exprime que l'introduction de l'effet d'écran Δe et celle des variables collectives constituent deux opérations compatibles correspondant aux demons. La même technique appliquée aux phonons (p_k, q_k, ω_k) conduit à des valeurs correctes pour la vitesse du son $V_p = \omega_k/k$.

Nous proposerons ici une méthode plus rapide pour obtenir la valeur de l'effet d'écran relatif aux ions et pour étendre cette valeur aux trous.

La vitesse de propagation des ondes longitudinales dans un cristal, calculée à partir des interactions ions-électrons est donnée par :

$$V_p^2 = \frac{2}{3}\frac{E_0}{m_A}\frac{e_C^2}{e_A^2}\frac{n_C}{n_A}\frac{m_A}{m_C}$$

E_0 représentant l'énergie de Fermi des électrons (*).

En comparant cette expression avec

$$k^2\, V_p^2 = \omega_k^2 = \frac{4\pi\, n_C\, e_C\, \Delta e'}{m_C}.$$

Il vient

$$\frac{\Delta e'}{e_C} = \frac{2}{3}\frac{E_0}{\omega_A^2\, m_A}\, k^2 \qquad (6)$$

ω_A représentant la pulsation des oscillations de plasma des électrons :

$$\omega_A^2 = \frac{4\pi\, n_A\, e_A^2}{m_A}.$$

L'expression (6) montre que l'effet d'écran relatif à la $k^{\text{ième}}$ composante des oscillations d'ensemble des ions s'exprime uniquement à partir de termes relatifs aux particules A constituant l'écran. Autrement dit : l'effet d'écran caractérisé par le rapport $\Delta e/e$ est indépendant de la nature des particules écrantées. Pour les trous nous pouvons prendre également :

$$\frac{\Delta e}{e_B} = \frac{2}{3}\frac{E_0}{\omega_A^2\, m_A}\, k^2.$$

Cette expression est en accord avec la formule donnée par Nozières et Pines. Les vitesses de propagation des demons sont de 100 à 1 000 fois plus élevées que celles des phonons.

$$V_D^2 = \frac{2}{3}\frac{E_0}{m_B}\frac{n_B}{n_A}\frac{e_B^2}{e_A^2}.$$

c) Remarque. — Dans le traitement précédent nous avons introduit les variables collectives relatives aux trous écrantés ainsi que les variables collectives relatives aux ions écrantés, mais nous n'avons pas considéré de variables analogues pour les électrons. La raison en est que les interactions électron-électron ne modifient pratiquement pas l'interaction entre électrons et phonons de grande longueur d'onde ainsi que Pines l'a montré [3]. L'approximation de Hartree est donc valable pour le calcul des éléments de matrice correspondant aux interactions électron-phonon ou électron-demon ; nous considérerons les électrons comme indépendants, quitte à faire intervenir leur masse effective.

(*) Compte tenu de la neutralité du milieu, qui pour deux espèces de particules s'écrit $n_C|e_C| = n_A|e_A|$ et en introduisant le numéro atomique des ions $Z = |e_C/e_A|$ la relation devient :

$$V_p^2 = \frac{2}{3}E_0\frac{Z}{m_C}.$$

Ici la neutralité du milieu s'exprime par

$$n_A\, e_A + n_B\, e_B + n_C\, e_C = 0.$$

4. Étude de l'amortissement des demons par les phonons. — La partie intéressante de l'Hamiltonien (5) se borne à :

$$H = \sum_{\mathrm{A}} \frac{P_{\mathrm{A}}^2}{2m_{\mathrm{A}}} + \sum_{k<k_{\mathrm{C}}} \frac{1}{2}[\pi_k \pi_k^* + \Omega_k^2 X_k X_k^*]$$
$$+ \sum_{k<k_{\mathrm{C}}} \frac{1}{2}[p_k p_k^* + \omega_k q_k q_k^*] + \sum_{k<k_{\mathrm{C}}} \left(\frac{4\pi e_{\mathrm{A}} \Delta e}{k^2 e_{\mathrm{B}}}\right) \rho_k^{\mathrm{A}} \pi_k^*$$
$$+ \sum_{k<k_{\mathrm{C}}} \left(\frac{4\pi e_{\mathrm{A}} \Delta e'}{k^2 e_{\mathrm{C}}}\right) \rho_k^{\mathrm{A}} p_k^*. \tag{7}$$

a) INTERACTION DIRECTE DEMONS-PHONONS. — La collision demon-phonon ne pouvant conserver à la fois la quantité de mouvement et l'énergie il est nécessaire de considérer des états virtuels intermédiaires et l'on calcule la probabilité d'amortissement par unité d'angle solide autour de la direction k par la formule classique :

$$w = \frac{2\pi}{h}\left|\sum_i \frac{U1,i\ Ui,2}{E_1 - E_i}\right| D_2$$

$U_{i,1}$, $U_{i,2}$: éléments de matrice pour la transition de l'état initial à l'état intermédiaire et de l'état intermédiaire à l'état final.

$E_1 - E_i$ différence d'énergie entre état initial et état final.

D_2 densité de l'état final.

Finalement on trouve une probabilité d'amortissement de l'ordre de :

$$w \simeq 10^6\, k^{-3}\, T^5$$

avec $k < k_{\mathrm{C}}$.

Cet amortissement est minime tout au moins aux basses températures.

b) AMORTISSEMENT AVEC INTERVENTION DES ÉLECTRONS. — Nous avons cherché si la participation des électrons pouvait conduire à un amortissement plus important des demons : en effet dans le cristal nous disposons d'un « grand nombre » d'électrons pouvant participer aux échanges d'énergie et de quantité de mouvement. Les processus envisagés sont du type suivant :

Électron A + demon → Électron A′ (virtuel)
→ Électron A″ + phonon.

Le schéma du calcul est le suivant : soit un demon k, nous cherchons sa probabilité de collision avec un électron, le résultant étant l'émission d'un phonon l, puis l'on somme cette probabilité sur tous les états finaux possibles (valeurs possibles de l). Le calcul est assez simple tant que l'on ne considère que l'émission de phonons l dont les directions de propagation sont voisines de celle du demon initial : la seule anomalie pourrait se manifester pour $l = k$,

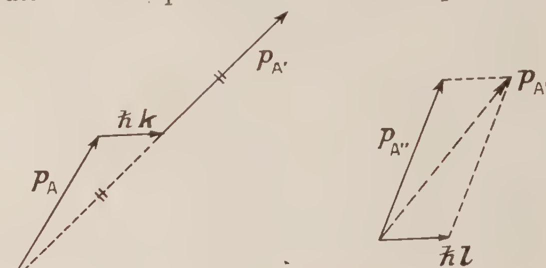


FIG. 1.

mais une discussion montre qu'alors nous n'aurions pas d'électrons correspondant à un tel processus. Au total nous trouvons une probabilité d'amortissement minime.

Si maintenant nous faisons intervenir toutes les directions possibles pour le phonon émis l, la condition $l \neq k$ ne suffit plus pour éliminer les cas douteux, cependant une discussion nous a convaincu que l'amortissement des demons demeurait négligeable.

5. Conclusion : recherche des oscillations collectives des trous. — Les calculs précédents impliquent que le comportement électrique du milieu étudié soit essentiellement déterminé par les particules légères A (électrons). Ce qui se traduit par les inégalités suivantes.

$$\omega_{\mathrm{A}}^2 \gg \omega_{\mathrm{B}}^2 \qquad \omega_{\mathrm{A}}^2 \gg \omega_{\mathrm{C}}^2$$
$$\bar{V}_{\mathrm{A}} \gg \bar{V}_{\mathrm{B}} \qquad \bar{V}_{\mathrm{A}} \gg \bar{V}_{\mathrm{C}}$$
$$k\bar{V}_{\mathrm{A}} \gg \Omega_k \qquad kV_{\mathrm{A}} \gg \omega_k.$$

ω : fréquences de plasma.

$\bar{V}$: vitesses moyennes.

Nous devons donc chercher les demons dans des corps possédant des rapports de masse effective électronique faible, en regard des rapports de masse effective des trous. Les semi-métaux du genre bismuth semblent convenir puisqu'on rencontre des rapports $m_{\mathrm{A}}^*/m_{\mathrm{A}}$ allant de 0,5 à 0,005 tandis que les rapports $m_{\mathrm{B}}^*/m_{\mathrm{B}}$ varient de 1 à 5. Le système d'oscillations collectives des trous excités par un champ magnétique semble pouvoir se manifester par l'absorption d'énergie électromagnétique.

Manuscrit reçu le 21 novembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOHM et STAVER, *Phys. Rev.*, 1952, **74**, 836.
[2] BARDEEN et PINES, Electron phonon interaction in metals. *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1140.
[3] PINES, Electron interactions in metals, Solid States Physics, volume 1 368 (Academic Press, New York, 1955).
[4] NOZIÈRES et PINES, Electron interactions in solids. *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 741, 762, 1009, 1062.
[5] COUMES, Contribution à l'étude d'un nouveau type d'excitations élémentaires dans les solides. *Thèse*, Paris, 1959.
[6] BOHM et PINES, A collective description of electron interactions. *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 625 ; 1952, **85**, 338 ; 1953, **92**, 609.

SUR LE CALCUL DU COEFFICIENT DIAMAGNÉTIQUE DES ATOMES LIBRES

par Clément COURTY,
Chaire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Résumé. — A partir des énergies de première ionisation des atomes on détermine un effet d'écran que l'on corrige ensuite de « sauts d'écran » expérimentaux. Cet effet d'écran corrigé permet, sans modification des nombres quantiques principaux, de calculer les coefficients d'aimantation diamagnétiques des atomes libres.
La méthode laisse entrevoir le même calcul pour les atomes combinés et les molécules.

Abstract. — Starting from first ionization energies of atoms, a screening effect is determined, which is then corrected for the experimental "screen jumps". This corrected screen effect enables, without modification of the principal quantum numbers, the diamagnetic mass susceptibility of free atoms to be computed.
The method suggests the possibility of the same calculation for combined atoms and for molecules.

On sait, en se basant sur la théorie de Langevin [1], que le coefficient d'aimantation diamagnétique, χ, d'une orbite électronique rapporté à l'atome-gramme, donc multiplié par le nombre d'Avogadro, $\mathcal{N}$, peut s'écrire :

$$\chi = -\frac{1}{6}\frac{e^2 \mathcal{N}}{m} r^2 \qquad (1)$$

(e et m sont la charge et la masse de l'électron, r le rayon de l'orbite).

En unités e. s. cgs, χ vaut $-2{,}462.10^{-31}\, r^2$ et en unités e. m. cgs, plus généralement utilisées dans ce cas, $\chi = -2{,}862.10^{10}\, r^2$.

Or, si l'on prend $r = 0{,}529$ Å pour l'atome d'hydrogène on trouve pour χ en unités e. m. $\chi = -2{,}862.2{,}798.10^{-7} = -8{,}009.10^{-7}$ alors que la valeur expérimentale est de l'ordre pour l'atome combiné de 20.10^{-7}.

Lorsqu'on aborde des atomes plus compliqués et, en particulier, ceux des gaz inertes, le désaccord est complet.

Van Vleck [2], d'une part, et Pauling [3] de l'autre, ont calculé par la mécanique ondulatoire le rayon r des orbites qui devaient intervenir dans le calcul des coefficients diamagnétiques et posé :

$$r^2 = a_0^2 \frac{n^2}{(Z-s)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right] \qquad (2)$$

Z est le numéro atomique de l'atome auquel appartient l'orbite, s est une constante dite « d'écran », n et l les nombres quantiques connus, a_0 le rayon de l'atome d'hydrogène, non excité.

Précisément dans le cas de l'atome d'hydrogène, $n = 1$, $Z = 1$, $s = 0$, $l = 0$ et $r^2 = a_0^2\,(1/1)\,(5/2 + 1/2) = 3a_0^2$, et le calcul précédent reconsidéré donne $\chi = -24{,}027.10^{-7}$ acceptable. Lorsque, maintenant, la constante d'écran, s, n'est pas nulle, il faut connaître sa valeur et le problème devient, de ce fait, difficile.

Le problème de la constante d'écran. — Nous ne citerons, des travaux concernant cette constante, que le plus connu : celui de Slater [4].

Slater a établi, en fonction du nombre d'électrons extra-nucléaires, une suite de valeurs d'effet d'écran très simple et commode, choisie pour que ces valeurs combinées avec un nombre quantique effectif, n', différent de n, on trouve des nombres corrects pour les coefficients χ.

Ces nombres quantiques effectifs, n', obéissent aux rapports :

$$n'/n = 1/1\ ;\ 2/2\ ;\ 3/3\ ;\ 3{,}7/4\ ;\ 4{,}0/5\ ;\ 4{,}2/6,$$

et finalement on aurait pour chaque orbite :

$$-10^6\,\chi = 0{,}79326\,\frac{n'^2\left(n'+\frac{1}{2}\right)(n'+1)}{(Z-s)^2} \qquad (3)$$

avec les valeurs actuelles des constantes physiques figurant dans l'expression de χ. Comme (nous le verrons plus loin) le calcul avec le rayon r ci-dessus conduit à :

$$-10^6\,\chi = 0{,}79326\,\frac{n^2}{(Z-\sigma_m)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right] \qquad (4)$$

σ_m étant un *autre* effet d'écran, et que les résultats obtenus sont indiscutablement bons pour les atomes libres, il va de soi qu'une différence très nette doit se faire jour entre s et σ_m.

Dans les cas où $n' = n$, c'est-à-dire pour $n < 4$, s et σ_m ne seraient égaux que pour $l = n - 1$ [1] donc pour les électrons s quand $n = 1$, p quand $n = 2$, d quand $n = 3$, mais il n'y a pas d'électrons d dans les atomes de la troisième période.

Or, même pour ces valeurs de l, l'effet d'écran de

(1) C'était dans les vues de Sommerfeld l'orbite à excentricité unité !

Slater diffère beaucoup du σ_m dont il sera question plus loin.

L'idée de l'effet d'écran de Slater découle de l'interaction supposée des électrons en admettant, toutefois, que les plus externes n'ont aucun effet sur ceux situés en dessous : seuls produiraient un effet d'écran sur un électron atomique donné les électrons sous-jacents d'une part et ceux de même niveau énergétique d'autre part, c'est-à-dire les électrons dits équivalents (n et l identiques respectivement).

Il y a alors, pour lui, trois valeurs pour les effets d'écran : la valeur 1 qui caractérise un électron voisin du noyau pour un électron qui en est très éloigné, l'effet 0,85 lorsque l'écart interélectronique est moindre et 0,35 quand les électrons sont très voisins (même case quantique par exemple).

La valeur 1, à retrancher de Z, si l'on imagine un électron comme faisant réellement écran entre le noyau et un autre électron éloigné, pourrait s'admettre, à la rigueur, comme un maximum exceptionnellement atteint. Il n'apparaît que lorsque les électrons les plus externes ont atteint, puis dépassé le stade à nombre quantique principal 3 et c'est sans doute une des raisons pour lesquelles, s étant trop fort, au-dessus de la valeur $n = 3$, Slater a diminué la valeur de ces nombres quantiques pour utiliser les nombres quantiques effectifs plus faibles.

Mais il y a une autre raison : le fait que le diamagnétisme n'est pas un phénomène quantifié, en sa base. Les nombres quantiques apparaissent dans les calculs de χ en raison du fait que les rayons orbitaux, qui eux sont quantifiés, interviennent.

On peut imaginer un autre système d'effets d'écran.

Considérons l'énergie de première ionisation, W_i, d'un atome de numéro atomique Z. En mécanique ondulatoire non relativiste elle peut s'écrire, si on néglige l'interaction des électrons :

$$W_i = \frac{Z^2 . 2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \qquad (5)$$

h étant la constante de Planck.

Si l'on veut, comme Slater, tenir compte de cette interaction, on peut introduire l'effet d'écran de sorte que, remplaçant Z^2 par $(Z - \sigma)^2$ on ait toujours l'énergie associée à l'électron déplaçable. Mais alors, dès que σ est introduit, on peut ne plus admettre que cette énergie représente une énergie d'ionisation, car le départ d'un électron peut modifier les effets d'écran dans l'ion résiduel et introduire une réorganisation des énergies associées aux électrons de l'ion.

Prenons, par exemple, les énergies de première ionisation de trois éléments qui se suivent : Al, Si, P. Elles valent 5,985 ; 8,148 ; 10,977. Les nombres atomiques respectifs sont 13 ; 14 ; 15. Si l'on divise ces énergies par Z^2 on trouve les valeurs qui devraient être une constante et qui ne le sont pas : 0,03541 ; 0,04157 ; 0,04878. Si l'on introduit l'effet d'écran de Slater il est incontestable qu'on se rapproche d'une constante. Ces effets d'écran seraient 9,50 ; 9,85 ; 10,20. En divisant cette fois par $(Z - s)^2$ on trouve 0,4885 puis 0,4731 et enfin 0,4764. Mais si l'on fait l'opération inverse, c'est-à-dire si l'on suppose σ inconnu et qu'on le calcule on trouve respectivement : 11,0124 ; 11,680 ; 12,316, qui, naturellement conviennent mieux et sont des valeurs *expérimentales*, en admettant, bien entendu, que l'expression :

$$W_i = (Z - \sigma)^2 . 2\pi^2 me^4 / n^2 h^2 \qquad (6)$$

convienne bien à l'énergie de première ionisation des atomes.

La valeur de σ qui en résulterait s'écrirait :

$$\sigma = Z - nk\sqrt{W_i} \qquad (7)$$

en posant :

$$k = h / \pi e^2 \sqrt{2m}. \qquad (8)$$

Remarquons que si W_i était une constante, la fonction $\sigma = f(Z)$ serait représentée par des segments de droite parallèles, s'écartant de la droite $\sigma = Z$, de quantités croissantes à chaque accroissement d'une unité du nombre quantique n.

Nous avons calculé les constantes d'écran, σ, à appliquer à l'énergie associée à l'électron déplaçable de chaque atome et qu'il faut fournir pour l'arracher, ce qui revient à admettre un modèle d'atome à électrons indépendants.

Le tableau I donne ces constantes, σ, pour la plupart des atomes, en utilisant les énergies d'ionisation données dans l'ouvrage de G. Herzberg [5] au tableau 18 des pages 200-201. Nous y avons fait figurer les symboles des électrons déplacés en nous basant sur les « états normaux » des atomes et des ions, représentés, comme chacun sait, par ses nombres quantiques atomiques résultants et la multiplicité spectrale, μ, sous la forme ${}^{\mu}L_J$. Pour les états p des électrons nous avons marqué la subdivision en p_1 et p_2 suivant l'ordre de remplissage des cases quantiques. Quant aux électrons s recouvrant des sous-couches d ou f, nous les avons désignés par sd et sf lorsque ces sous-couches n'étaient pas complètes et par sD et sF lorsqu'elles l'étaient.

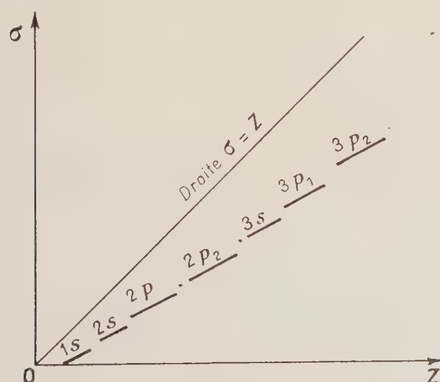
Enfin, certains symboles sont accentués $s'd$ (Cr et Mn) sd' (Nb, Mo, Tc, Ru) lorsqu'une irrégularité se manifeste dans la distribution électronique, ce qui modifie l'effet d'écran de manière vraisemblablement irrégulière.

Nous avons poussé les déterminations de σ jusqu'à la décimale nécessaire pour que, faisant le calcul au rebours on puisse retrouver la valeur expérimentale de $(Z - \sigma)^2$. Il va de soi que l'effet d'écran dépendant surtout du nombre d'électrons extra-nucléaires, σ est une fonction de Z comme nous l'a montré l'équation (7). Or, si l'on construit la courbe $\sigma = f(Z)$, on obtient bien le graphique

TABLEAU I

Z	Atome	Électron	σ	Z	Atome	Électron	σ	Z	Atome	Électron	σ
2	He	$1s$	0,6558	31	Ga	$4p_1$	28,3476	60	Nd	$6sdf$	55,912
3	Li	$2s$	1,743	32	Ge	$4p_1$	28,9124	61	Pm	$6sdf$	?
4	Be	$2s$	2,345	33	As	$4p_1$	24,482	62	Sm	$6sdf$	57,817
5	B	$2p_1$	3,440	34	Se	$4p_2$	30,169	63	Eu	$6sdf$	59,132
6	C	$2p_1$	4,1798	35	Br	$4p_2$	31,271	64	Gd	$6sdf$	59,785
7	N	$2p_1$	4,9346	36	Kr	$4p_2$	31,949	65	Tb	$6sdf$	60,7851
8	O	$2p_2$	6,002	37	Rb	$5s$	34,2327	66	Dy	$6sdf$	51,754
9	F	$2p_2$	6,7398	38	Sr	$5s$	34,767	67	Ho	$6sdf$	?
10	Ne	$2p_2$	7,485	39	Y	$5sd$	35,5405	68	Er	$6sdf$	?
11	Na	$3s$	9,1578	40	Zr	$5sd$	36,4304	69	Tm	$6sdf$	?
12	Mg	$3s$	9,754	41	Nb	$5sd'$	?	70	Yb	$6sdf$	65,662
13	Al	$3p_1$	11,0124	42	Mo	$5sd'$	38,3212	71	Lu	$6sdf$	?
14	Si	$3p_1$	11,680	43	Tc	$5sd'$	?	72	Hf	$6sdF$	?
15	P	$3p_1$	12,316	44	Ru	$5sd'$	40,2346	73	Ta	$6sdF$	?
16	S	$3p_2$	13,387	45	Rh	$5sd'$	41,2346	74	W	$6sdF$	69,366
17	Cl	$3p_2$	14,0699	46	Pd	$4d$	42,8726	75	Re	$6sdF$	?
18	A	$3p_2$	14,776	47	Ag	$5sD$	43,2735	76	Os	$6sdF$	71,197
19	K	$4s$	16,7443	48	Cd	$5sD$	43,9382	77	Ir	$5d$	?
20	Ca	$4s$	17,3211	49	In	$5p_1$	45,7433	78	Pt	$6sdF$	73,148
21	Sc	$4sd$	18,19	50	Sn	$5p_1$	46,3337	79	Au	$6sDF$	74,066
22	Ti	$4sd$	19,167	51	Sb	$5p_1$	47,0438	80	Hg	$6sDF$	74,751
23	V	$4sd$	20,188	52	Te	$5p_2$	47,9382	81	Tl	$6p_1$	76,9881
24	Cr	$4s'd$	21,1817	53	I	$5p_2$	48,582	82	Pb	$6p_1$	77,576
25	Mn	$4s'd$	22,045	54	Xe	$5p_2$	49,2837	83	Bi	$6p_1$	78,395
26	Fe	$4sd$	22,9624	55	Cs	$6s$	51,7967	84	Po	$6p_2$	?
27	Co	$4sd$	23,9663	56	Ba	$6s$	52,29	85	At	$6p_2$	?
28	Ni	$4sd$	25,005	56	La	$6sd$	53,147	86	Rn	$6p_2$	80,674
29	Cu	$4sD$	25,992	57	Ce	$6sdf$	53,836	87	Fr	$7s$	?
30	Zn	$4sD$	26,679	59	Pr	$6sdf$	55,078	88	Ra	$7s$	83,647

prévu à quelques anomalies près particulièrement intéressantes (*fig.*). Il est constitué par des portions



de droites ayant toutes grossièrement le même coefficient angulaire, mais des ordonnées à l'origine régulièrement croissantes d'une portion à l'autre.

Si l'on considère ces accroissements successifs des ordonnées à l'origine, que nous appellerons « sauts d'écran » on constate qu'ils ont lieu quand on passe des électrons enlevés, $1s$ à $2s$, $2s$ à $2p_1$, $2p_1$ à $2p_2$, $2p_2$ à $3s$, $3s$ à $3p_1$, $3p_1$ à $3p_2$, $3p_2$ à $4s$... etc... c'est-à-dire quand le nombre quantique n s'accroît d'une unité [prévu par l'expression (7)] ce qui se traduit aussi par le passage d'une fonction d'onde à symétrie non sphérique (électron p) à une fonction d'onde à symétrie sphérique (électron s). Il y a exception pour les sauts d'écran dus au passage d'un électron p_1 à p_2, donc quand les cases quantiques p se remplissent.

Dans le système de Slater les sauts d'écran n'apparaîtraient que dans les passages p - s mais n'existeraient pas aux passages s-p_1 et p_1 - p_2.

Il nous a semblé que ces anomalies étaient du plus haut intérêt et ces sauts d'écran vont intervenir indirectement dans le calcul des coefficients diamagnétiques des orbites.

Du tableau I qui donne les valeurs de σ on peut

TABLEAU II

Électron	Part	Saut	Électron	Part	Saut	Électron	Part	Saut
1s	0,3279		$4p_1$	0,5672		*6sdf*	0,8962	
		0,4852			0,472			0,3458
2s	0,602		$4p_2$	0,665		*6sdf*	0,8962	
		0,3477			1,7494			— 0,0622
$2p_1$	0,7473		*5s*	0,5343		*6sdf*	0,8962	
		0,53215			— 0,1164			
$2p_2$	0,67275		*5sd*	0,8899		*6sdf*	0,8962	
		1,0766			0,1152			0,1126
3s	0,5962		*5sd'*	0,9378		*6sdf*	0,8962	
		0,6066						0,4188
$3p_1$	0,6518		*4d*	1,6380		*6sdf*	0,8962	
		0,3765			— 0,2638			— 0,2432
$3p_2$	0,6945		*5sD*	0,6647		*6sdf*	0,8962	
		1,3915			1,15485			0,1039
4s	0,5768		$5p_1$	0,65025		*6sdf*	0,8962	
		— 0,1301			0,22165			0,0727
4sd	0,9990		$5p_2$	0,67275		*6sdf*	0,8962	
		0,1304			2,0197			
4s'd	0,8633		*6s*	0,4933		*6sdf*	0,8962	
		— 0,1039						
4sd	1,0213		*6sd*	0,8570		*6dsf*	0,8962	
		0,300			— 0,2072			
4sD	0,687					*6sdf*	0,8962	
		1,014						0,3232
						6sdf	0,8962	
						6sdf	0,8962	
						6sdF	0,9414	
								0,233
						6sDF	0,685	
								1,53365
						$6p_1$	0,70345	
								0,1686
						$6p_2$	0,70347	
								2,063
						7s	0,455	

extraire les parts contributives à l'effet d'écran, apportées par chaque électron, étant bien entendu, comme l'entend aussi Slater, que l'ensemble des effets d'écran préexistants demeure, et on constate alors, comme on le voit au tableau II, que chaque électron de même niveau a un apport identique et que cet apport est *presque toujours inférieur à l'unité*. Dans quelques cas particuliers, électrons *4sd* et aussi dans celui du palladium (*4d*), la part contributive dépasse l'unité. Ou bien ces valeurs sont fausses ou bien, alors, il faut admettre que l'apparition de ces électrons provoque un bouleversement de l'ensemble électronique sous-jacent, hypothèse qui n'est peut-être pas à exclure.

Il va de soi que ces apports d effet d'écran découlent des valeurs numériques qui nous ont servi à décrire les portions de droites. Parfois l'effet expérimental s'écarte un peu de la valeur que donneraient ces apports. Le tableau III montre que pour 15 éléments sur 88 considérés il y a un très léger écart que nous désignerons par $\sigma_{calc.} - \sigma_{exp.}$ dont on tiendra compte.

L'adaptation des effets d'écran aux calculs de diamagnétisme. — Si l'on calcule les coefficients d'aimantation avec les effets d'écran σ ci-dessus on

TABLEAU III

Écart entre quelques valeurs de l'effet d'écran calculées et les valeurs expérimentales

Élément	Électron	$\sigma_{calc.}$	$\sigma_{exper.}$	$(\sigma_{calc.} - \sigma_{exper.})$
C	$2p_1$	4,1873	4,1798	0,0075
F	$2p_2$	6,67475	6,7398	— 0,0065
Si	$3p_1$	11,6642	11,6800	— 0,0158
Cl	$3p_2$	14,0815	14,0699	0,0116
Ge	$4p_1$	28,9148	28,9124	0,0024
Br	$4p_2$	31,284	31,271	0,013
Sn	$5p_1$	46,39355	46,3337	0,05985
I	$5p_2$	48,61095	48,582	0,02895
Pb	$6p_1$	77,69155	77,576	0,11555
Ti	$4sd$	19,189	19,167	0,022
Co	$4sd$	23,9837	23,9663	0,0174
Mo	$5sd'$	38,4212	38,3212	0,1000
Ru	$5sd'$	40,2968	40,2346	0,0622
Os	$6sdF$	71,2652	71,197	0,0682
W	$6sdF$	69,3824	69,366	0,0164

trouve des valeurs manifestement trop fortes parce que les effets d'écran sont trop forts.

Remarquons que le calcul qui donne σ basé sur la mécanique ondulatoire non relativiste admet implicitement un rayon orbital probable :

$$r' = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m(Z-\sigma) e^2} = na_0 \frac{n}{(Z-\sigma)} \qquad (9)$$

a_0 étant le rayon de l'atome d'hydrogène non excité. On peut recalculer σ que nous nommerons σ' en remplaçant r' par r de Van Vleck et Pauling. L'énergie dite d'ionisation W_i devient W'_i :

$$W'_i = \frac{(Z-\sigma')^2 2\pi^2 me^4}{nh^2\sqrt{\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}}}. \qquad (10)$$

Reprenant les énergies de première ionisation expérimentales égalées à W'_i on peut déterminer σ', construire la courbe $\sigma' = f(Z)$; on retrouve les sauts d'écran, atténués toutefois, aux passages des électrons p_1 à p_2. La constante σ', plus faible que σ, ne convient pas non plus pour les calculs de diamagnétisme.

Il semble donc logique de corriger les effets d'écran σ pour les adapter à ces calculs. Pour cela trois facteurs vont intervenir au premier chef : la considération des effets d'écran qui accordent finalement à l'électron une influence supérieure à l'unité ; le respect de la structure de l'atome apparaissant dans les sauts d'écran ; le fait qu'en son essence le diamagnétisme n'est pas quantifié.

Revenons aux sauts d'écran en tant que grandeur. Ils figurent au tableau II. Sur 33, il n'y en a que 8 qui soient nettement supérieurs à l'unité. Ils correspondent aux transitions suivantes ; $2p_2$-$3s$: $3p_2$-$4s$; $4sD$-$4p_1$; $4p_2$-$5s$; $5sD$-$5p_1$; $5p_2$-$6s$; $6sDF$-$6p_1$; $6p_2$-$7s$.

Toutes ces transitions correspondent au passage de fonctions d'onde à symétrie sphérique à des fonctions d'onde à symétrie différente, et quatre, en plus, correspondent à des accroissements brusques du nombre quantique d'une unité. Quant aux autres, certains présentent un inconvénient équivalent. Prenons, par exemple, l'effet qui apparaît entre le dernier électron $3s$ et le premier électron $3p_1$. Il ne vaut que 0,6066, mais comme il faut l'ajouter à chaque valeur apportée par les électrons $3p_1$, soit 0,6518, chacun de ces électrons $3p_1$ contribuerait à un effet d'écran pour 1,2584, nettement supérieur à l'unité, donc, sans doute, à diminuer ou même à repousser.

Nous avons pris le parti de les repousser tous, à l'exception des sauts relatifs aux passages p_1 à p_2 pour lesquels le remplissage de trois cases quantiques doit augmenter singulièrement l'effet d'écran. Cette détermination qui amène à retrancher les sauts d'écran correspondant à une augmentation du nombre quantique d'une unité ou à un changement de symétrie de la fonction d'onde fait qu'on passe des effets d'écran σ aux effets σ_m plus faibles qui conviennent pour le calcul des coefficients diamagnétiques. Nous donnons leurs valeurs au tableau IV. Ce sont des effets d'écran semi-expérimentaux utilisables sans doute pour le diamagnétisme seulement.

En effet, nous l'avons vu, en raison de la non quantification de cette propriété générale de la matière il faut diminuer l'influence de n dans le calcul de χ. Slater prend les nombres quantiques effectifs n', nous nous contentons de ne pas tenir

TABLEAU IV

Z	Atome	Électron	σ_m	Z	Atome	Électron	σ_m	Z	Atome	Électron	σ_m
2	He	$1s$	0,6558	31	Ga	$4p_1$	23,2296	60	Nd	$6sdf$	48,05865
3	Li	$2s$	1,2578	32	Ge	$4p_1$	23,7968	61	Pm	$6sdf$	46,95485
4	Be	$2s$	1,8598	33	As	$4p_1$	24,3640	62	Sm	$6sdf$	47,85105
5	B	$2p_1$	2,6071	34	Se	$4p_2$	25,5010	63	Eu	$6sdf$	48,74725
6	C	$2p_1$	3,3544	35	Br	$4p_2$	26,166	64	Gd	$6sdf$	49,64345
7	N	$2p_1$	4,1017	36	Kr	$4p_2$	26,8310	65	Tb	$6sdf$	50,53965
8	O	$2p_2$	5,1691	37	Rb	$5s$	27,3653	66	Dy	$6sdf$	51,43585
9	F	$2p_2$	5,8419	38	Sr	$5s$	27,8996	67	Ho	$6sdf$	(52,33205)
10	Ne	$2p_2$	6,6521	39	Y	$5sd$	28,7895	68	Er	$6sdf$	(53,22825)
11	Na	$3s$	7,2483	40	Zr	$5sd$	29,6794	69	Tm	$6sdf$	(54,12445)
12	Mg	$3s$	7,8445	41	Nb	$5sd'$	30,6172	70	Yb	$6sdf$	55,02065
13	Al	$3p_1$	8,4963	42	Mo	$5sd'$	31,5550	71	Lu	$6sdf$	(55,91685)
14	Si	$3p_1$	9,1481	43	Tc	$5sd'$	32,4928	72	Hf	$6sdF$	(56,85825)
15	P	$3p_1$	9,7999	44	Ru	$5sd'$	33,4306	73	Ta	$6sdF$	(57,79965)
16	S	$3p_2$	10,8709	45	Rh	$5sd'$	34,3684	74	W	$6sdF$	58,74105
17	Cl	$3p_2$	11,5654	46	Pd	$4d$	36,0064	75	Re	$6sdF$	(59,68245)
18	A	$3p_2$	12,2599	47	Ag	$5sD$	36,6711	76	Os	$6sdF$	60,62385
19	K	$4s$	12,8367	48	Cd	$5sD$	37,3358	77	Ir	$5d$	(61,56525)
20	Ca	$4s$	13,4135	49	In	$5p_1$	37,98605	78	Pt	$6sdF$	62,50665
21	Sc	$4sd$	14,4125	50	Sn	$5p_1$	38,6363	79	Au	$6sDF$	63,19165
22	Ti	$4sd$	15,4115	51	Sb	$5p_1$	39,28655	80	Hg	$6sDF$	63,87665
23	V	$4sd$	16,4105	52	Te	$5p_2$	40,18095	81	Tl	$6p_1$	64,5801
24	Cr	$4s'd$	17,2738	53	I	$5p_2$	40,8537	82	Pb	$6p_1$	65,28355
25	Mn	$4s'd$	18,13710	54	Xe	$5p_2$	41,52645	83	Bi	$6p_1$	65,98700
26	Fe	$4sd$	19,1584	55	Cs	$6s$	42,01975	84	Po	$6p_2$	66,85907
27	Co	$4sd$	20,1797	56	Ba	$6s$	42,51305	85	At	$6p_2$	67,56254
28	Ni	$4sd$	21,2010	57	La	$6sd$	43,37005	86	Rn	$6p_2$	68,26600
29	Cu	$4sD$	21,8880	58	Ce	$6sdf$	44,26625	87	Fr	$7s$	68,72100
30	Zn	$4sD$	22,5750	59	Pr	$6sdf$	45,16245	88	Ra	$7s$	69,17600

compte des accroissements de σ en fonction de n, ce qui revient à augmenter le dénominateur de χ sans toucher au numérateur où figure n.

D'autre part, en analysant les calculs de Slater on constate que, ne tenant aucun compte du nombre quantique l, tout se passe comme s'il admettait les orbites circulaires, et en utilisant le rayon de Van Vleck et Pauling, on utilise aussi des orbites circulaires. Il paraît difficile, avec les constantes σ ou σ' calculées à partir d'une orbite circulaire d'obtenir un résultat correct lorsque la fonction d'onde n'est pas de symétrie sphérique. Le calcul ne devrait convenir que pour les électrons s. Cependant dans le travail de Slater on constate que les effets d'écran des électrons s et p obéissent aux mêmes règles de calcul. C'est pourquoi les sauts d'écran relatifs à la transition s-p peuvent être supprimés comme ceux qui concernent la transition p-s pour une raison, cette fois, différente. Quant aux transitions p_1-p_2 qui ne présentent aucun saut d'écran dans le système de Slater, mais en présentent un dans nos déterminations, soit avec le rayon de Bohr, soit avec celui de Pauling et Van Vleck, elles sont plus difficiles à interpréter. Il n'y a aucune variation des nombres quantiques n et l, la symétrie des fonctions d'onde demeure, nous convenons de conserver ce saut d'écran de transition donnant ainsi aux cases quantiques un rôle qui nous échappe mais qui paraît certain.

Nous utiliserons donc les valeurs σ_m.

Calcul des coefficients d'aimantation diamagnétiques des orbites électroniques. — Ce calcul découle de l'équation de Van Vleck [2] applicable à l'atome A :

$$\chi_A = -\frac{\mathcal{N}e^2}{6mC^2}\sum_n r^2 \qquad (11)$$

C est la vitesse de la lumière.

L'énergie d'un électron sur l'orbite de Bohr ou de

TABLEAU V

Valeurs de K

n	l	$n^2\left(\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right)$	K	Électron
1	0	3	2,379781	$1s$
2	0	42	33,31692	$2s$
	1	30	23,79780	$2p$
3	0	207	164,20482	$3s$
	1	180	142,78680	$3p$
	2	126	99,95076	$3d$
4	0	648	514,03248	$4s$
	1	600	475,95600	$4p$
	2	504	399,80304	$4d$
	3	360	285 57360	$4f$
5	0	1 575	1 249,38450	$5s$
	1	1 500	1 189,89000	$5p$
	2	1 350	1 070,90100	$5d$
6	0	3 258	2 584,44108	$6s$
	1	3 150	2 498,76900	$6p$
	2	2 934	2 327,42484	$6d$
7	0	6 027	4 780,97802	$7s$

TABLEAU VI

Z	A	$K(1s)$	$K(2s)$	$K(2p)$	$K(3s)$	$K(3p)$
1	0,79469	2,38407				
2	358	074				
3	345	035	33,32490			
4	340	020	2280			
5	338	014	2196			
6	338	014	2196	23,8014		
7	335	005	2070	8014		
8	334	002	2028	8005		
9	328	2,37984	1776	8002		
10	328	84	1776	7984		
11	328	84	1776	7984	164,20896	
12	328	84	1776	7984	896	
13	327	81	1734	7981	689	142,7886

mêmes valeurs jusqu'à $Z = 18$.

Sommerfeld — la différence entre les deux est minime et n'apparaît que dans les structures fines — s'écrit — $Ze^2/2r$ et permet de poser avec

$$W_B = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2 e^4 2\pi^2 m}{h^2}$$

$$\chi = -\frac{\mathcal{N}e^6 Z^2}{24mC^2}\frac{n^4 h^4}{Z^4 e^8 4\pi^4 m^2} = -\frac{\mathcal{N}h^4}{96m^3 C^2 e^2 \pi^4}\frac{n^4}{Z^2}.$$

Mais le rayon de Bohr ne convient pas, le rayon de Van Vleck et Pauling donne :

$$\chi = -\frac{\mathcal{N}h^4}{96m^3 C^2 e^2 \pi^4}\frac{n^2}{(Z-s)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right]$$

$$= A\frac{n^2}{(Z-s)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2}\right]$$

et A, avec les valeurs actuelles des constantes,

vaut 7,9326.10^{-7}. En remplaçant s par notre σ_m il vient alors l'équation (4) déjà donnée qui, plus simplement, peut s'écrire :

$$-10^6 \chi = \frac{K}{(Z - \sigma_m)^2} \quad (12)$$

avec :

$$K = 0{,}79326 \left[\frac{5}{2} n^2 - \frac{3l(l+1) - 1}{2}\right]. \quad (13)$$

Le tableau V donne les valeurs de K pour chaque catégorie d'électron. Précisons que si l'on veut tenir compte de l'entraînement du noyau il faut utiliser la masse réduite de l'électron. Nous en avons tenu compte pour les 18 premiers éléments chez lesquels A et K ont les valeurs corrigées du tableau VI.

Passage aux atomes libres. — On calculera la part contributive au diamagnétisme de chaque orbite et on fera la somme. Deux difficultés surgissent.

1° L'expérience donne l'énergie de première ionisation des atomes. On peut connaître aisément σ_m et faire le calcul. Mais comment déterminer le σ_m des autres électrons plus profonds ?

On pourrait s'adresser aux énergies de seconde, troisième ... ionisation, mais, si une première ionisation ne bouscule pas trop l'édifice électronique, rien ne nous dit que la seconde, puis la troisième ... etc... ne conduiraient pas à de grossières erreurs ! On prendra alors pour σ_m celui qui résulte de la première ionisation de l'atome précédent, donc de numéro atomique $Z - 1$, puis $Z - 2$, etc... jusqu'à épuisement du nombre d'électrons convenable. Ce choix se justifie en prenant au hasard un atome, l'étain par exemple, pour lequel on connaît les ionisations successives jusqu'à concurrence de 5 électrons enlevés. Si on compare l'effet d'écran σ de ces ionisations successives calculées à ceux obtenus sur les atomes immédiatement antérieurs In, Cd, Ag, Pd, on trouve :

σ pour les cinq ionisations successives :

46,3337 44,8329 42,506 41,4825 40,248

σ pour les quatre atomes précédant Sn :

45,7433 43,9382 43,2735 48,8726.

Ces dernières valeurs sont supérieures et l'écart va croissant avec le nombre d'électrons enlevés :

0,9104 1,4322 1,7910 2,6246

ce que l'on peut interpréter comme des perturbations croissantes dans l'édifice électronique provoquées par l'ionisation.

2° En toute rigueur, il faudrait faire la somme de tous ces résultats, concernant tous les électrons. Mais on voit assez vite qu'après avoir considéré les huit électrons les plus externes des atomes de gaz inertes, les seuls libres, la neuvième orbite donnerait un χ largement négligeable, *a fortiori* les orbites suivantes, à partir de $Z = 18$.

En général les χ à considérer sont ceux des électrons dits de valence et quelques autres jusqu'à concurrence de huit semble-t-il. Pour le mercure, par exemple, sept électrons suffisent pour aboutir à $-33{,}558.10^{-6}$ et Cohen [9] par une méthode expérimentale récente très précise a obtenu $-33{,}214.10^{-6}$.

Le choix du nombre d'électrons à considérer présente une certaine difficulté.

Le tableau VII donne quelques résultats déjà publiés ailleurs [6]. On trouve dans l'excellent ouvrage de Selwood [15] quelques valeurs calculées pour les gaz inertes. Le tableau VII montre les progrès réalisés dans ces calculs. Cependant les résultats obtenus avec les atomes qui ne sont sûrement pas libres ne concordent pas avec les valeurs

TABLEAU VII

Atomes	Valeurs expérimentales				calculées	Anions	Valeurs admises (*)	Valeurs calculées
—	—				—	—	—	—
He	1,88 [10]	1,91 [11]			1,913	F—	11	11,919
Ne	6,66 [10]	7,65 [11]	6,75 [12]		7,167	Cl—	26	25,943
A	18,13 [10]	19,23 [12]	19,57 [2]	19,2 [13]	20,218	Br—	36	36,261
Kr	28,02 [12]	29,2 [13]			30,005	I—	52	51,495
Xe	42,20 [12]	44,1 [13]			44,600	(*) (d'après Klemm [14])		
Rn	?	?			49,872			

Atomes	Autres valeurs calculées (d'après Selwood [15])			
He	1,853	1,54	1,90	3,51
Ne	5,7	5,7	8,6	13,73
A	18,9	21,5	24,8	21,04
Kr	31,7	42		33,38
Xe	48	66		42,90

(Les premières valeurs sont celles de Slater.)

expérimentales (molécules de corps simples polyatomiques par exemple). Une étude en cours, assez avancée pour révéler sa fécondité, nous a déjà donné en très bon accord avec l'expérience les coefficients d'aimantation de H_2, C combiné, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, ClH, BrH, IH, FH, H_2O, H_2S, NH_3, $ClCH_3$, $BrCH_3$, ICH_3, CH_3-CH_3,... etc... mais il faut faire intervenir les énergies d'ionisation des molécules ou les énergies de formation et, dans le cas du carbone l'hybridation des orbitales, de sorte que le calcul s'écarte singulièrement des relations simples que l'on a pu admettre jusqu'ici.

Le cas des atomes paramagnétiques est particulièrement intéressant. Ils possèdent, on le sait, un diamagnétisme de base beaucoup plus faible que le para, par suite masqué par ce dernier. Si l'on suppose que le paramagnétisme ne perturbe pas trop la disposition spatiale des électrons les calculs précédents gardent toute leur valeur.

C'est ainsi que la considération des électrons $4d$ et $4p$ du palladium conduit à un diamagnétisme de $-28{,}20.10^{-6}$. Wucher [7] admet -30.10^{-6}. Pour le platine Kopp [8] admet $-27{,}33.10^{-6}$. Le calcul nous donne $-31{,}57.10^{-6}$. Toutes restrictions faites ces atomes n'étant pas libres mais liés dans le métal, les écarts sont très acceptables !

On pourrait finalement se demander si, en corrigeant les effets d'écran que nous avons nommés σ' (déduits de W_i par l'intermédiaire du rayon de Van Vleck et Pauling) des sauts d'écran qui existent aussi dans ce cas, on n'aboutirait pas également à des valeurs acceptables pour le diamagnétisme des gaz inertes. La réponse est négative car, avec σ', on aboutit pour l'argon à $-10^6 \chi = 34$ et avec σ' (corrigé) à 14. La moyenne même, 24, n'est pas valable puisque l'expérience conduit à environ 19 !

Manuscrit reçu le 11 janvier 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Langevin (P.), *Ann. Chim. et Phys.*, 1905, **5**, 70.
[2] Van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press, 1932.
[3] Pauling (L.), *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **114**, 181.
[4] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 349 et 1930, **36**, 57.
[5] Herzberg, Atomic spectra and atomic structure, Dover publ., New York, 1944, p. 200.
[6] Courty (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 2179.
[7] Wucher (J.), *Thèse*, Strasbourg, 1950, p. 60.
[8] Kopp, *Thèse*, Zurich, 1917.
[9] Cohen, *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 57 S.
[10] Hector et Wills, *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 209 et 1924, **24**, 418.
[11] Havens, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 992.
[12] Mann, *Z. Physik*, 1936, **98**, 548.
[13] Abonnenc, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 986.
[14] Klemm, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1940, **244**, 377 et 1941, **246**, 347.
[15] Selwood, Magnetochemistry-2 d, Ed. Intersc. Publish, New York, London, p. 72.

INFORMATION

Un Colloque international sur « **La physique des forces électrostatiques et leurs applications** », se tiendra à Grenoble du 27 septembre au 1er octobre 1960. Le programme comprendra, en particulier, *l'étude du triage électrostatique*, des *précipitations électrostatiques*, des *projections électrostatiques* et des *générateurs et moteurs électrostatiques*. Pour les renseignements complémentaires et l'inscription, s'adresser au Professeur N. J. Felici, Secrétaire du Colloque, Institut Fourier, place du Doyen Gosse, Grenoble (Isère).

ÉNERGIE INTERNE ET CONSTANTES ÉLASTIQUES DU SILICIUM IRRADIÉ AUX NEUTRONS RAPIDES

Par Guy MAYER et Marcel LECOMTE,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

Résumé. — Des monocristaux de silicium ont été irradiés en pile jusqu'à la dose de $3{,}7.10^{19}$ neutrons rapides par cm². L'énergie interne et les propriétés élastiques ont été mesurées à diverses étapes d'irradiation. L'influence de traitements thermiques sur les mêmes propriétés du silicium irradié a ensuite été étudiée.

A l'aide des valeurs numériques ainsi obtenues, nous essayons de préciser la nature et le nombre des défauts créés dans ces cristaux par les neutrons rapides.

Abstract. — Silicon monocrystals were pile irradiated with doses of up to 3.7×10^{19} fast neutrons per cm². The internal energy and the elastic properties were measured at various stages of the irradiation. The influence of heat treatment on these properties was then investigated.

Using the numerical values thus obtained an attempt is made to determine the nature and number of defects induced in these crystals by fast neutrons.

Dans ce travail nous avons utilisé des échantillons monocristallins de silicium contenant moins de 10 ppm d'impuretés.

Au cours des irradiations, effectuées dans la pile à eau lourde E.L.2 de Saclay, les échantillons, placés dans un tube d'uranium naturel où la température était de 70 °C, ont été soumis à un flux d'environ 10^{12} neutrons.s^{-1}.cm^{-2} pendant des durées variables.

Dans ce chiffre de flux et dans les doses de neutrons « rapides » que nous indiquerons, nous ne comptons que les neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV.

A) **Constantes élastiques.** — Nous avons obtenu les trois constantes élastiques indépendantes du silicium à l'aide de mesures de fréquences de résonance en modes longitudinaux ou transversaux, d'échantillons cylindriques diversement orientés [1], [2]. Par exemple, sur un cylindre d'axe [100] nous calculons s_{11} et s_{12} à l'aide de deux mesures de fréquences de modes longitudinaux.

De la même façon, nous pouvons obtenir les quantités

$$(1/3)\,(s_{11} + 2s_{12} + s_{44})$$

et

$$(1/6)\,(2s_{11} + 4s_{12} - s_{44})$$

à l'aide d'un cylindre d'axe [111].

L'étude des modes transversaux donne des vérifications supplémentaires. Le tableau I montre l'évolution de ces trois constantes en fonction de la dose φ de neutrons rapides.

La figure 1 montre l'évolution de la fréquence fondamentale de résonance longitudinale d'un cylindre d'axe [111] ($l = 35{,}68$ mm $\varnothing = 9{,}56$ mm) en fonction des doses d'irradiation. A la dose de $3{,}5.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}, la pente est au moins dix fois inférieure à la pente initiale.

TABLEAU I

EFFET DES NEUTRONS RAPIDES SUR LES CONSTANTES ÉLASTIQUES

φ	s_{11}	s_{12}	s_{44}
0	76,70	— 21,24	125,38
1,75	77,94	— 21,75	127,38
3,7	78,12	— 21,95	128,20

Les doses φ sont exprimées en unités de 10^{19} neutrons.cm² et les s_{ij} en 10^{-14} c. g. s.

Les courbes décrivant l'évolution des fréquences propres de modes longitudinaux ou transversaux relatifs à des directions quelques peuvent se cal-

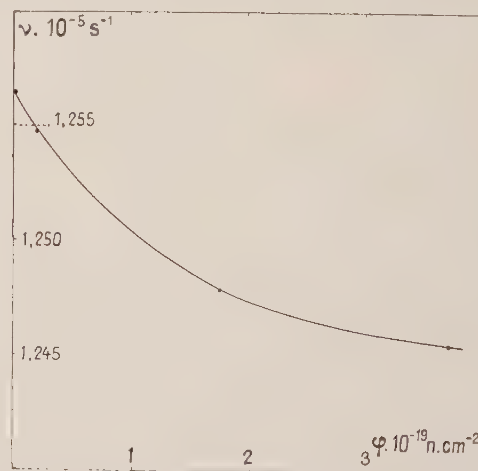


Fig. 1. — Effet des neutrons rapides sur la fréquence fondamentale longitudinale d'un cylindre de silicium d'axe [111].

culer à l'aide des chiffres du tableau I ; elles ont toutes même allure que la courbe de la figure 1. Il en est de même pour la courbe relative à l'énergie interne.

Il est donc probable que la courbure de cette courbe ne provient pas d'un défaut de proportionnalité entre le nombre des défauts produits par les neutrons et les effets observés, mais plutôt du fait que ce nombre n'est pas fonction linéaire de la dose.

diversement orientées et polarisées a été observée par R. Truell, L. J. Teutonico et P. W. Lévy [4].

L'allongement linéaire dû aux irradiations est très faible ; il vaut $1,7.10^{-4}$ d'après les mesures aux rayons X de M. C. Wittels [5] après une dose de 4.10^{20} neutrons.cm^{-2}. D'après nos mesures macroscopiques cet allongement est de 2.10^{-4} pour $\varphi = 3,7.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}.

Remarquons qu'à cette dose la variation relative

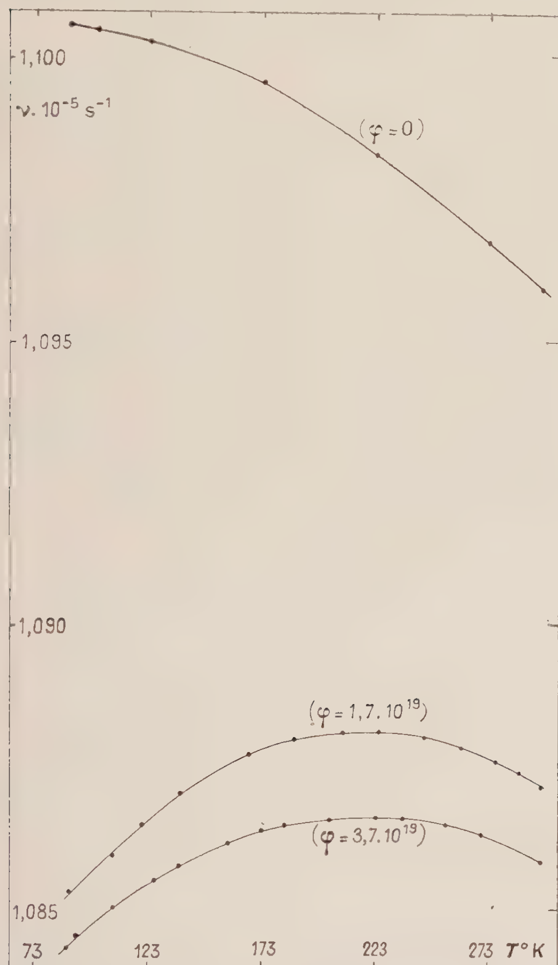


Fig. 2. — Influence de la température sur une fréquence longitudinale d'un cylindre [100] (l = 33,95 mm Φ = 10,40 mm) à diverses doses d'irradiation.

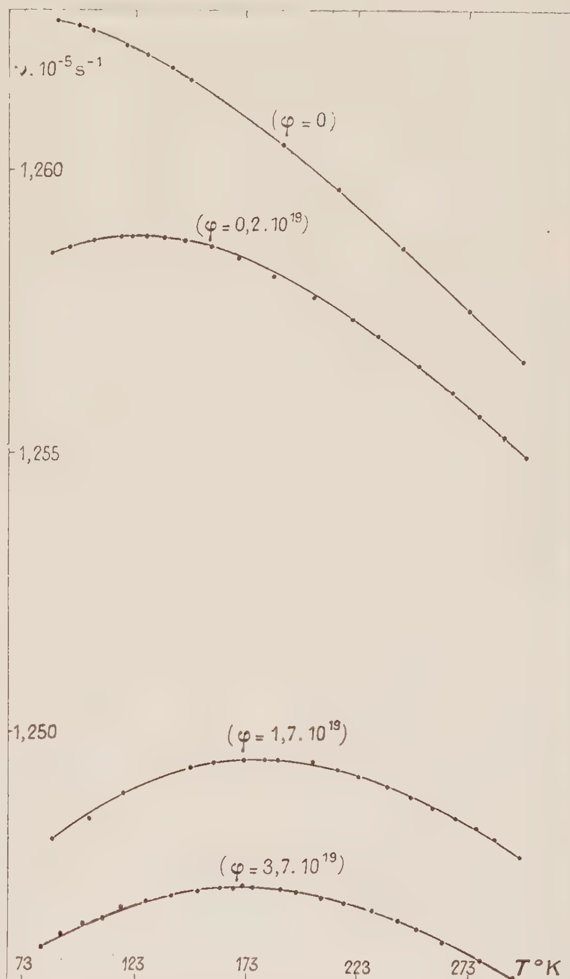


Fig. 3. — Influence de la température sur une fréquence longitudinale d'un cylindre [111] à diverses doses d'irradiation.

Keesom, Lark-Horovitz et Pearlman [3] ont mesuré la chaleur spécifique du silicium irradié et ont conclu à une diminution de la température de Debye qui correspond à une évolution moyenne du spectre de vibration vers les basses fréquences. C'est bien ce que nous observons à la limite inférieure de ce spectre.

L'influence d'irradiations non isotropes de neutrons rapides sur les vitesses d'ondes transversales des vitesses d'ondes acoustiques est de l'ordre de 100.10^{-4} et nous verrons plus loin (*fig.* 2 et 3) que la variation relative de la pente en température à 20 °C des vitesses d'ondes longitudinales est de l'ordre de $5\,000.10^{-4}$.

Le frottement interne des modes longitudinaux se trouve, à 20 °C multiplié par un facteur 5 pour la dose de $3,7.10^{19}$ neutrons.cm^{-2} ; mais à — 180 °C, le silicium irradié a le même frottement

interne très faible que le non irradié. Les modifications provoquées par une irradiation à 70 °C sont stables indéfiniment à 20 °C et au-dessous.

Nous avons mesuré en fonction de la température entre — 180 °C et 20 °C l'évolution des fréquences fondamentales longitudinales de cylindres d'axe [100] et [111] (*fig.* 2 et 3). Dans les échantillons irradiés (même faiblement), il apparaît un maximum.

Nos mesures permettent de prouver que ce maximum existe pour tous les modes longitudinaux, mais ne suffisent pas à prouver qu'il en est de même pour les modes transversaux.

On peut montrer de façon très générale, à l'aide du principe de Nernst, qu'au zéro absolu les dérivées des constantes élastiques ds_{ij}/dT doivent être nulles, donc aussi les pentes des courbes des figures 2 et 3.

Ainsi, il doit exister à une température comprise entre 0 °K et la température du maximum de fréquence un point d'inflexion dans les courbes relatives au silicium irradié.

En l'absence de données expérimentales à des températures très inférieures à celles de l'azote liquide (McSkimin [6] s'est arrêté à — 195 °C), nous ne pouvons être sûrs que ce phénomène ne se produise pas aussi dans le silicium non irradié, l'effet de l'irradiation étant alors seulement de déplacer vers les hautes température le maximum.

Physiquement, il est intéressant d'écrire la quantité mesurée $d\nu/dT$ sous la forme suivante [7] :

$$\frac{\partial \nu}{dT} = \left(\frac{d\nu}{\partial \log v}\right)_T \alpha + \left(\frac{\partial \nu}{dT}\right)_v \qquad (1)$$

où ν désigne une fréquence propre, v le volume et α le coefficient de dilatation. L'existence du terme $(\partial \nu/\partial \log v)_T$ est liée à celle de dérivées d'ordre 3 de l'énergie potentielle exprimée en fonction des déformations. $(\partial \nu/\partial \log v)_T$ peut être mesurée directement [8].

$(\partial \nu/dT)_v$ correspond aux dérivées d'ordre 4 de la même fonction. Ce sont les termes du type $(\partial \nu/\partial \log v)_T$ qui sont responsables de la dilatation thermique α. En effet :

$$\alpha = - K \sum_i C(\nu_i) \left(\frac{\partial \log \nu_i}{\partial \log v}\right)_T \qquad (2)$$

K est la compressibilité isotherme, $C(\nu_i)$ est la chaleur spécifique associée à l'oscillation de fréquence ν_i et la somme est à effectuer sur tous les oscillateurs du solide.

Dans le silicium non irradié, c'est le deuxième terme de l'équation (1) qui est en moyenne le plus important numériquement. D'autre part, ces deux termes peuvent n'être pas de même signe.

Dans le silicium naturel, α petit à 20 °C ($\simeq 6.10^{-6}.°C^{-1}$), devient négatif vers — 160 °C, ce qui indique que les quantités $(\partial \log \nu_i/\partial \log v)_T$ ne sont pas toutes de même signe.

Nos mesures de coefficient de dilatation moyen α_m entre — 180 °C et 0 °C nous montrent que α_m varie peu par irradiation : avant irradiation $\alpha_m = 2{,}31.10^{-6}.°C^{-1}$; après une dose de $3{,}7.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}, $\alpha_m = 2{,}46.10^{-6}.°C^{-1}$.

Il est donc probable que les quantités $(\partial \log \nu_i/\log v)_T$ sont peu modifiées par l'irradiation et que les effets observés sont dus à une forte diminution des termes $(\partial \nu_i/\partial T)_v$.

Des mesures directes des quantités $(\partial \nu_i/\partial \log v)_T$ dans des échantillons naturels et irradiés permettront de préciser ce point.

B) **Énergie interne.** – Quand on chauffe un échantillon irradié à des températures supérieures à la température d'irradiation, il se produit une évolution irréversible de ses propriétés. Si on le chauffe suffisamment fort et longtemps, l'échantillon se retrouve, au terme de son évolution, dans le même état thermodynamiquement stable qu'avant irradiation.

La méthode expérimentale de l'analyse thermique différentielle [2] montre que certaines phases de cette évolution sont exothermiques et permet de préciser la valeur numérique de la différence d'énergie interne entre silicium non irradié et silicium irradié plus ou moins « guéri » thermiquement. La figure 4 montre le résultat de telles expériences sur

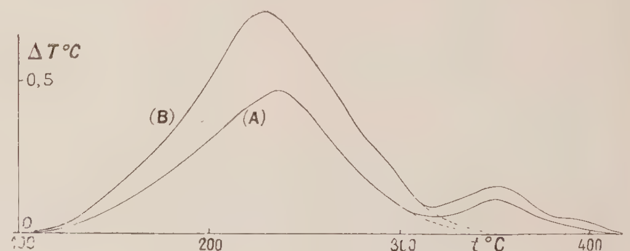


Fig. 4. — Analyses thermiques différentielles du silicium irradié.
Courbe A : $\varphi = 1{,}4.10^{19}$ n.cm².
Courbe B : $\varphi = 3{,}7.10^{19}$ n.cm².

deux échantillons irradiés respectivement aux doses de $1{,}4.10^{19}$ et $3{,}7.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}. Ces expériences, menées jusqu'à 600 °C au rythme de 2,7 °C par minute, révèlent des phénomènes exothermiques entre 100 °C et 410 °C.

Pour l'échantillon le moins irradié la première bosse correspond à 1,2 cal.g^{-1} et la seconde à 0,2 cal.g^{-1}.

Pour le plus irradié ces chiffres deviennent respectivement 2,1 cal.g^{-1} et 0,3 cal.g^{-1}. Rappelons à titre de comparaison que d'après Berthelot [9] la différence d'énergie interne $\Delta\mathcal{U}$ entre silicium amorphe et silicium cristallin vaut 289 cal.g^{-1} ; d'après Olette [10] entre silicium liquide et solide, au point de fusion $\Delta\mathcal{U} = 432$ cal.g^{-1}. L'irradiation abaisse fortement la conductivité thermique ;

ce phénomène nous gêne dans l'interprétation numérique de ces analyse thermiques.

C) **Description de la guérison thermique.** — L'évolution vers son état initial du silicium irradié peut aussi être suivie par des mesures de fréquences plus précises que les opérations calorimétriques.

La figure 5 est relative à la fréquence fondamentale longitudinale d'échantillons orientés suivant [100]. La courbe inférieure donne, en fonction

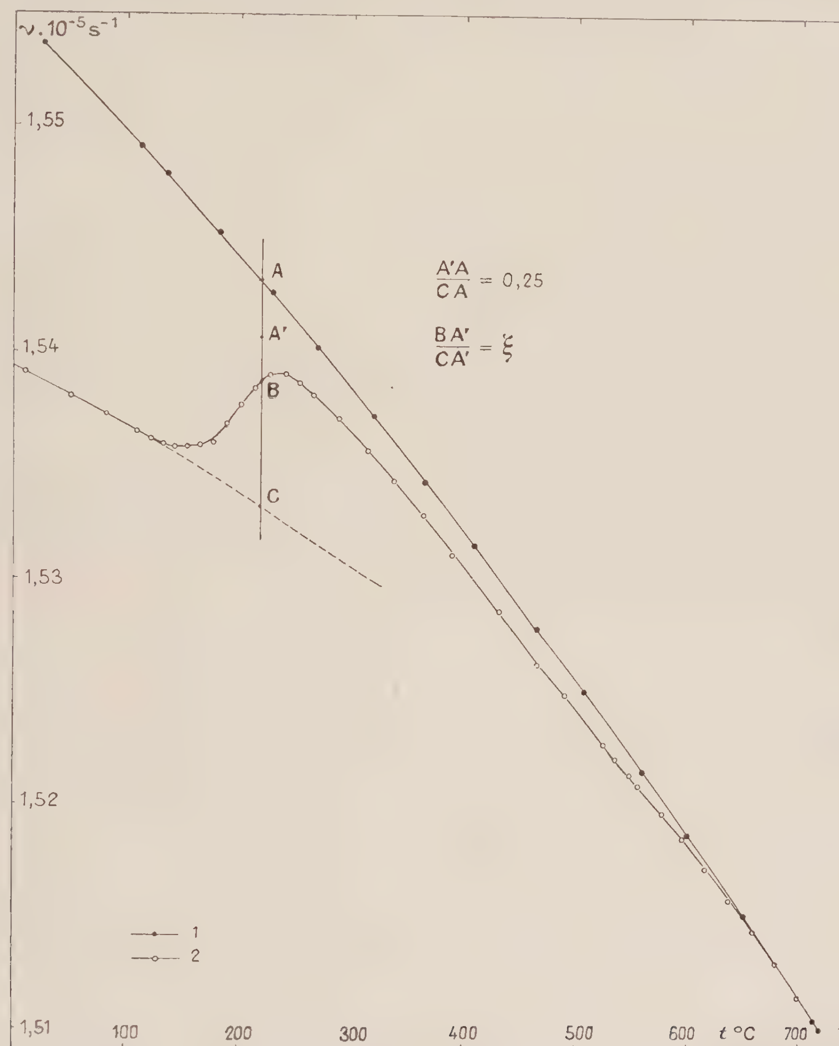


Fig. 5. — Mesures d'une fréquence longitudinale [100] à température croissante.
1) —●— Silicium non irradié. 2) —○— Silicium irradié à $3{,}7.10^{19}$ n.cm².

de la température, l'évolution de la fréquence d'un échantillon irradié à la dose de $3{,}7.10^{19}$ neutrons. cm^{-2} quand on le chauffe au rythme de 2,1 °C par minute ; elle ne peut être obtenue qu'une fois sur chaque échantillon irradié puisqu'elle révèle des phénomènes irréversibles. La courbe supérieure est relative à un échantillon non irradié ou complètement guéri, chauffé de la même façon.

Une figure tout à fait analogue représenterait les résultats relatifs à un cylindre d'axe [111].

Entre 120 °C et 300 °C on assiste ainsi à une évolution rapide de la fréquence en direction de sa valeur d'avant irradiation. Pendant cette évolution une augmentation de frottement interne se manifeste, qui disparaît vers 300 °C.

Si on se reporte à la figure 4 on voit que ce phénomène coïncide avec la principale « bosse » exothermique de la courbe d'analyse thermique obtenue avec le rythme de chauffe un peu différent de 2,7 °C.mn^{-1}. Par contre, la petite bosse exothermique dont le maximum est à 345 °C ne correspond à aucun accident de la courbe de fréquences. Au delà de 300 °C, la courbe de fréquences du silicium irradié est encore distincte de celle du silicium

naturel ; c'est vers 600 °C que se produit l'évolution du silicium irradié qui les amènera à se confondre.

En résumé, nos expériences montrent qu'il se produit entre 120 °C et 300 °C une évolution qui affecte fortement et simultanément l'énergie interne et les constantes élastiques du silicium irradié. Elle traduit la transformation ou la disparition progressives de défauts dus à l'irradiation.

Dans l'hypothèse où il s'agit d'une disparition, nous allons essayer de définir à l'aide de nos mesures un paramètre ξ, proportionnel au nombre de ces défauts, qui nous permettra d'en étudier la cinétique.

Le rapport BA/CA défini sur la figure 5 décroît rapidement entre 120 °C et 300 °C ; les points C sont portés par la courbe en pointillé obtenue par extrapolation de la courbe de fréquenec du silicium irradié, depuis le domaine où il est stable. BA/CA encore égal à l'unité vers 100 °C, décroît jusqu'à 0,25, valeur qu'il garde au-dessus de 300 °C Le point A′ défini à chaque température par la relation A′A/CA = 0,25 décrit la courbe réelle de fréquences d'un échantillon irradié, puis guéri à une température comprise entre 300 °C et 500 °C

Nous poserons $\xi = BA'/CA'$ Ainsi ξ décroît de 1 à 0 entre 120 °C et 300 °C. La figure 6 permet de

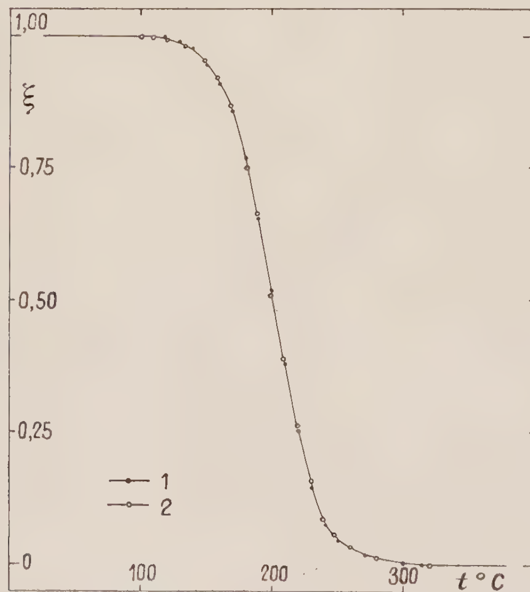


Fig. 6. — Fonction $\xi(T)$ décrivant la guérison du silicium.
1) ξ obtenu sur un cylindre [100].
2) ξ obtenu sur un cylindre [111].

comparer les valeurs $\xi(T)$ obtenues à l'aide des fréquences de deux échantillons différemment orientés.

Les mesures d'énergie interne conduisent aussi, avec une précision moindre, à la même fonction $\xi(T)$.

Nous supposons donc désormais ξ proportionnelle au nombre n des défauts dont la disparition modifie les propriétés du silicium dans le domaine 120 °C-300 °C. Cherchons si une loi cinétique simple du type

$$dn/dt = -K(T)\, n^{\alpha} \quad (3)$$

où $K(T)$ est de la forme $\lambda\, e^{-w/kT}$ et λ, α, w sont des constantes, peut expliquer la forme de $\xi(T)$.

1) Essai d'une loi du 1er ordre. — On aurait alors

$$dn/dt = -\lambda\, e^{-w/kT}\, n \quad (4)$$

Dans nos expériences, la température T est fonction linéaire du temps t :

$$T = T_0 + vt \quad (5)$$

$$dn/dt = v(dn/dT) \quad (6)$$

v représente le rythme de montée en température. L'équation (4) peut alors s'écrire sans la variable t :

$$dn/dT = -(\lambda/v)\, e^{-w/kT}.n \quad (7)$$

$$\frac{d^2 n}{dT^2} = -\frac{\lambda}{v} e^{-w/kT}\left(\frac{dn}{dT} + \frac{nw}{kT^2}\right) \quad (8)$$

Ainsi dans l'hypothèse d'une loi du 1er ordre on aura au point d'inflexion de $\xi(T)$, situé vers 200 °C :

$$\frac{1}{\xi}\frac{d\xi}{dT} = -\frac{w}{kT^2}. \quad (9)$$

Ce qui conduit à $w = 0{,}55$ eV.

On trouve alors pour λ la valeur $5{,}6.10^2.s^{-1}$, absolument inacceptable pour un « facteur de fréquence » en phase solide [26].

Un tel facteur est en effet généralement [11] de l'ordre de $10^{12}.s^{-1}$.

2) Essai d'une loi du 2e ordre. — On aurait alors

$$dn/dt = -\lambda\, e^{-w/kT}.n^2 \quad (10)$$

$$dn/dT = -(\lambda/v)\, e^{-w/kT}.n^2 \quad (11)$$

$$\frac{d^2 n}{dT^2} = -\frac{\lambda}{v} e^{-w/kT}.n\left(2\frac{dn}{dT} + n\frac{w}{kT^2}\right) \quad (12)$$

On aura au point d'inflexion de la courbe $\xi(T)$:

$$\frac{2}{\xi}\frac{d\xi}{dT} = -\frac{w}{kT^2}. \quad (13)$$

On trouve $w = 1{,}09$ e.V.

On peut, en désignant par n_0 le nombre initial de défauts, calculer λn_0 à l'aide des grandeurs ξ et $d\xi/dT$ prises à une température quelconque ; en effet l'équation (10) permet d'écrire :

$$\lambda n_0\, \xi = v\, e^{w/kT}\, \frac{1}{\xi}\frac{d\xi}{dT}. \quad (14)$$

On trouve :

à 150 °C $\lambda n_0 = 8{,}6.10^8\ s^{-1}$
à 200 °C $\lambda n_0 = 6{,}3.10^8\ s^{-1}$
à 250 °C $\lambda n_0 = 7{,}1.10^8\ s^{-1}$

λn_0 peut être considérée comme constante et l'équation (10) est correctement vérifiée.

D) **Signification d'une loi cinétique du 2e ordre.** — Bien que réellement ignorant de la nature des défauts dont nous suivons la disparition, nous allons essayer de justifier l'équation (10) et les valeurs trouvées pour λn_0 et w.

Nous avons longuement et vainement cherché dans des solides irradiés très divers comme les verres [12], le graphite [13], le quartz, l'alumine et la glucine [14], des lois cinétiques décrivant correctement les processus de guérison ; ceux-ci ont toujours refusé de suivre une loi simple et les quantités α, λ, w qui figurent dans l'équation (3) refusaient de rester constantes. Aussi est-ce avec émotion et prudence que nous voyons dans le silicium se manifester un phénomène se conformant correctement à une loi du 2e ordre.

Si l'acte essentiel de la destruction ou de la transformation d'un défaut est sa rencontre avec un autre défaut, et si les deux défauts sont présents en égale quantité appelée n, la quantité $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$ sera proportionnelle à n^2. On peut imaginer qu'il s'agit d'atomes interstitiels et des lacunes qu'ils ont laissées derrière eux, ou bien uniquement de lacunes, etc.

S'il s'agit de deux types de défauts différents, il est probable qu'une des deux espèces sera plus mobile que l'autre.

D'après diverses théories [11] relatives au mouvement des défauts dans un réseau solide, chaque défaut effectue en moyenne chaque seconde un nombre de sauts égal à

$$s = \nu\, \mathrm{e}^{-w/kT} \tag{15}$$

où ν est une fréquence de l'ordre de $10^{12}.\mathrm{s}^{-1}$ comme celle des oscillations atomiques, et w est une « énergie d'activation » qui mesure la hauteur de la barrière de potentiel que le défaut doit franchir pour passer d'une position de potentiel minimum à une autre.

Supposons désormais pour fixer un langage qu'il s'agisse de lacunes mobiles diffusant à la recherche d'interstitiels avec lesquels elles s'annihileront. Chaque seconde les lacunes effectuent $\nu n\, \mathrm{e}^{-w/kT}$ sauts. La probabilité que chacun de ces sauts amène une lacune au contact d'un interstitiel est de l'ordre de la concentration n/N de ceux-ci. Ainsi :

$$(\mathrm{d}n/\mathrm{d}t) = -\nu\, \mathrm{e}^{-w/kT}(n^2/N). \tag{16}$$

En identifiant avec nos résultats numériques, on voit que $\nu n_0/N = 7.10^8\ \mathrm{s}^{-1}$. En assignant à ν la valeur $10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$, on trouve une concentration initiale de défauts égale à 7.10^{-4}.

Le raisonnement à l'aide duquel nous avons établi l'équation (16) est trop schématique. De nombreux perfectionnements lui ont été apportés, notamment par T. R. Waite [15], H. Reiss [16], Fletcher et Brown [17] ; mais l'ordre de grandeur du facteur qui multiplie $n^2\, \mathrm{e}^{-w/kT}$ dans l'expression de $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$ reste le même dans toutes ces théories.

Par exemple, Fletcher et Brown arrivent à propos du germanium, en tenant compte de sa structure cristalline qui est celle du silicium et du diamant, à l'expression :

$$\mathrm{d}n/\mathrm{d}t = -\nu\, \mathrm{e}^{-w/kT}(n^2/N)\,(4\pi r_c^2\, \bar{b} N_a) \tag{17}$$

où r_c désigne le « rayon de capture » de l'interstitiel que ces auteurs estiment voisin de la maille a du réseau ; $\bar{b}$ vaut $a\sqrt{3}/16$ et représente la valeur moyenne de la distance que franchit à chaque saut la lacune en direction de l'interstitiel qui l'annihilera. N_a est le nombre d'atomes par cm³. Le facteur $4\pi r_c^2\, \bar{b} N_a$ qui distingue l'équation (17) de l'équation (16) est bien de l'ordre de l'unité.

Nous pensons que la vitesse de la réaction que nous observons dans le silicium irradié est contrôlée par un phénomène de diffusion.

Fletcher et Brown [17] ont cherché à interpréter de cette façon la guérison du germanium irradié à la température ordinaire. La comparaison des points de fusion (respectivement 1 209 °K et 1 685 °K) et des températures de Debye (400 °K et 650 °K) dans Ge et Si laisse prévoir que des effets analogues à ceux qu'on observe dans Si se retrouveront dans Ge à des températures réduites d'un facteur voisin de 2/3.

Ainsi il faudrait irradier Ge à la température de — 50 °C, et le phénomène du 2e ordre que nous observons à partir de 120 °C dans Si commencerait à — 10 °C dans Ge. En irradiant à 60 °C du germanium à la dose de $1{,}2.10^{19}$ neutrons.cm^{-2} nous avons observé une baisse relative de fréquence longitudinale, dans la direction [100], égale à $0{,}75.10^{-3}$. Suivant la règle de correspondance des températures, il faudrait comparer ce chiffre à l'effet d'une irradiation du silicium à 220 °C.

Il est difficile de savoir quel type de défauts diffuse dans le silicium avec l'énergie d'activation $w = 1{,}09$ e.V. que nous avons trouvée.

Bemski [18] et Ross [19] ont observé à l'aide de mesures électriques la création de défauts par trempe du silicium, puis leur guérison thermique. Il semble que ces défauts liés à la présence d'impuretés [19] ne soient pas de même nature que les défauts dûs aux irradiations.

E) **Évaluation de la concentration initiale des défauts.** — En fixant à $10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$ le facteur ν, l'étude cinétique donne la valeur 7.10^{-4} à la concentration initiale des défauts qui disparaissent avant 300 °C. Nous allons essayer de contrôler ce chiffre par d'autres méthodes.

1) Mesures électriques. — Wertheim [20] et Sonder [21] ont conclu à partir de mesures de concentrations et de durée de vie des porteurs de

charge, qu'au début d'une irradiation faite à 30 °C, une dose de φ neutrons.cm^{-2} créait en moyenne dans le silicium un nombre n de défauts égal à 5 φ.

Les sections efficaces du noyau Si pour les neutrons rapides étant connues, on peut calculer qu'un neutron sur 7 cogne un noyau Si dans un cm^3 de silicium. Chaque choc crée donc, au début de l'irradiation, 35 défauts. Ces résultats ne nous fournissent que la pente à l'origine de la courbe $n(\varphi)$.

Nous n'avons pas fait de mesures analogues à celles de ces auteurs ; nous avons seulement vérifié le fait connu qu'au delà de $\varphi \simeq 10^{19}$ neutrons.cm^{-2} la résistivité de Si est de l'ordre de 10^6 ohm.cm^{-1}; aussi n'est-il pas certain que nous comptons nos neutrons rapides de la même façon que ces auteurs.

En supposant que la pente de la courbe $n(\varphi)$ décroît comme la pente de la courbe de constante élastique (*fig.* 1), on trouve qu'à notre dose finale de $3{,}7.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}, il y a 6.10^{19} défauts par cm^3, ce qui correspond à une concentration de 12.10^{-4}.

2) Énergie interne. — Appelons δU l'énergie de recombinaison d'une paire de défauts et $\Delta\mathcal{U}$ la valeur mesurée de la variation d'énergie interne au cours du processus de guérison, le nombre de défauts de chaque type sera égal au quotient $\Delta\mathcal{U}/\delta\mathcal{U}$. En attribuant à $\delta\mathcal{U}$ (qui est sans relation avec l'énergie d'activation $w = 1{,}09$ e.V. qui préside à la mobilité) la valeur arbitraire de 2 e.V, on trouve une concentration de défauts de 13.10^{-4}.

Nous ne savons pas calculer $\delta\mathcal{U}$, mais nous pouvons lui assigner une limite inférieure ; en effet, si $\delta\mathcal{U}$ était de l'ordre de 0,5 e.V par exemple, les défauts que nous étudions se produiraient spontanément [22] en quantité non négligeable dans le silicium solide ordinaire suffisamment chauffé, et ceci se traduirait par des anomalies dans la chaleur spécifique. Or les mesures d'Olette [10] menées jusqu'à la température de fusion ne révèlent rien de tel.

3) Constantes élastiques. — Nos travaux sur la chaleur spécifique du graphite irradié, sur les constantes élastiques de BeO, Al^2O^3, nous ont montré qu'en général l'irradiation d'un cristal déplace vers les basses fréquences son spectre de vibration.

Si on suppose que les défauts produits par l'irradiation sont surtout des paires vacances-interstitiels, il faut conclure que l'effet « amollissant » des lacunes l'emporte sur l'effet « durcissant » des interstitiels. Ces deux effets ont été calculés par Dienes [23] dans le cas d'autres structures que celle du silicium.

Dans l'alumine où le nombre absolu de défauts a été déterminé par une excellente méthode de diffraction de neutrons [24], on trouve une baisse relative moyenne de fréquences [14] de 5.10^{-3} pour une concentration de défauts de 10^{-3} ($\varphi \simeq 3{,}3.10^{19}$ neutrons.cm^{-2}). Dans le silicium on crée d'après les raisonnements indiqués plus haut une concentration de défauts voisine de 10^{-3}.

La grande sensibilité des constantes élastiques à la présence de défauts est un effet très curieux en lui-même [25] et le glissement vers les basses fréquences du spectre de vibration qui est un autre aspect du même phénomène a une conséquence importante : l'entropie vibrationnelle du solide s'en trouve accrue et cela contribue à la stabilité des défauts.

Nous tenons à remercier M. J. Guéron sous la direction de qui cette étude a été entreprise et M. H. Curien qui nous a constamment aidé de ses conseils.

Manuscrit reçu le 6 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mayer (G.) et Gigon (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 109.
[2] Lecomte (M.) et al., French-American conference on graphite reactors, Brookhaven, 1957.
[3] Keesom (P. H.), Lark-Horovitz (K.) et Pearlman (N.), *Science* (U. S.), 1952, **116**, 630.
[4] Truell (R.), Teutonico (L. J.) et Lévy (P. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1723.
[5] Wittels (M. C.), *J. Appl. Physics*, U. S. A., 1957, **28**, 921.
[6] McSkimin, *J. Appl. Physics*, U. S. A., 1953, **24**, 988.
[7] Mayer (G.), Recherches expérimentales sur une transformation du quartz, *Thèse*, Paris, 1959.
[8] McSkimin, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1958, **30**, 314.
[9] Berthelot (M.), Essai de mécanique chimique. Tome I, Paris, 1879, Dunod.
[10] Olette, *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1034.
[11] Jost (W.), Diffusion in solids, Academic Press, New York, 1952.
[12] Guéron (J.) et Mayer (G.), *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 204
[13] Mayer (G.), Pério (P.), Gigon (J.) et Tournarie (M.), Conférence Genève, 1955. Rapport P/362.
[14] Lecomte (M.) et Mayer (G.), Effets des radiations sur des solides non métalliques. A paraître au *Journal de Physique*.
[15] Waite (T. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 463.
[16] Reiss (H.), *J. Appl. Physics*, 1959, **30**, 1141.
[17] Fletcher et Brown, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 585 et **92**, 590.
[18] Bemski, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 567.
[19] Ross, *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1428.
[20] Wertheim, *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1500.
[21] Sonder (E.), *J. Appl. Physics*, U. S. A., 1959, **30**, 1186.
[22] Schottky (W.), *Z. Physik Chem.*, 1935, B **29**, 335.
[23] Dienes (G. J.) et Vineyard (G. H.), Radiation effects in solids, Interscience Publ., New York, 1957.
[24] Antal et Goland, *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 103.
[25] Huntington (H. B.) et al., *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1086.
[26] Vineyard (G. H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 121.

I. EFFETS MAGNÉTOÉLECTRIQUES ET THERMOMAGNÉTOÉLECTRIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS.

Par L. GODEFROY et J. TAVERNIER,
Laboratoire Central des Industries Électriques à Fontenay-aux-Roses.

Résumé. — On étudie la conductivité électrique d'un cristal en présence d'un champ magnétique. La méthode utilisée est celle du gain moyen d'énergie. Elle permet d'exprimer sous forme tensorielle le vecteur densité de courant en fonction du champ électrique et du champ magnétique dans le cas d'une vallée unique.

Ce calcul permet ensuite d'obtenir, dans la limite des champs magnétiques faibles, les tenseurs de résistivité et de pouvoir thermoélectrique (ce dernier englobe le pouvoir thermoélectrique proprement dit, l'effet Nernst et la thermomagnétorésistance). Ces résultats sont utilisés dans les modèles particuliers généralement admis pour le germanium et le silicium.

Abstract. — In this paper, the electrical conductivity of a crystal in the presence of a magnetic field is investigated, by the method of the average energy gain. It has been possible to express the current density in tensor from, as a function of the electric and magnetic fields, in the case of a single valley.

Also, in the limit of low magnetic fields, the resistivity and thermoelectric power tensors have been obtained (the latter includes the thermoelectric power proper, the Nernst and thermomagnetoresistance effects). The results are applied to the particular models of germanium and silicon.

L'étude systématique des coefficients de magnétorésistance électrique a souvent été utilisée comme moyen d'approche pour déterminer la structure de bandes des semi-conducteurs [1 à 6].

Le principe de cette détermination est de se fixer *a priori* un modèle de structure de bandes, de calculer l'expression du courant électrique en présence d'un champ magnétique puis de la comparer aux résultats expérimentaux.

Les modèles utilisés sont constitués par des surfaces d'énergie constante de forme ellipsoïdale ou sphérique réparties suivant des axes privilégiés de la zone de Brillouin. Le calcul du courant est fait à partir de l'équation de Boltzmann en supposant que les champs électrique et magnétique sont faibles [7].

Bien que la symétrie cristalline permette de prévoir [8] la forme des relations entre les vecteurs $\boldsymbol{J}$ (densité de courant), $\boldsymbol{E}$ (champ électrique) et $\boldsymbol{H}$ (champ magnétique), les calculs restent longs et ne permettent pas de relier simplement les différents coefficients de magnétorésistance aux valeurs du temps de relaxation et des masses effectives. Pour pallier ces inconvénients et formuler les résultats dans des cas plus généraux, nous avons appliqué à ce problème la méthode du « gain moyen d'énergie » décrite par Aigrain et Englert [9]. Ceci nous permet d'obtenir, sous forme vectorielle, l'expression de la densité de courant pour une vallée ellipsoïdale unique orientée de façon arbitraire. Aucune hypothèse n'est faite sur l'intensité du champ magnétique.

Il suffit ensuite pour traiter un modèle particulier de faire la somme des contributions des différentes vallées. On obtient ainsi l'expression du courant en fonction des champs électrique et magnétique pour l'ensemble du cristal. Les coefficients des différents termes sont reliés explicitement à certaines valeurs moyennes du temps de relaxation. Il est possible ensuite, dans la limite des champs magnétiques faibles (2[e] ordre en $\boldsymbol{H}$), d'inverser la relation précédente et d'obtenir l'expression vectorielle du champ électrique $\boldsymbol{E}$ correspondant au courant $\boldsymbol{J}$.

Une modification simple des résultats précédents permet d'obtenir sans nouveau calcul, l'expression du flux d'énergie isotherme en fonction du champ électrique et en présence d'un champ magnétique. En utilisant les relations d'Onsager, on en déduit le tenseur de pouvoir thermoélectrique, c'est-à-dire, les coefficients du pouvoir thermoélectrique classique, de l'effet Nernst et de la magnétothermoconductance. De plus, cette méthode permet de calculer pour toutes les valeurs de H la conductivité en courant alternatif d'où l'on déduit les résultats relatifs à la résonance cyclotron, et à l'effet Faraday. Ces dernières applications seront publiées ultérieurement.

A. Effets magnétoélectriques.

I. **Introduction.** — 1. HYPOTHÈSES. — Pour effectuer le calcul de la densité de courant $\boldsymbol{J}$ produite par un champ électrique $\boldsymbol{E}$ en présence d'un champ magnétique $\boldsymbol{H}$, nous nous placerons dans les conditions suivantes :

a) Les surfaces d'énergie constante sont formées d'un ensemble de « vallées » elliptiques réparties suivant des axes simples du réseau réciproque.

Nous ferons d'abord le calcul pour une vallée unique (un ellipsoïde d'axes inégaux) orientée de façon arbitraire par rapport aux champs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$, puis nous sommerons les contributions des différentes vallées au vecteur densité de courant pour le modèle retenu. Cette méthode implique l'hypothèse que les transitions subies par les porteurs ne se font pas entre vallées différentes, c'est-à-dire que les extrémités des vecteurs d'ondes $\boldsymbol{k}$ ne quittent pas la vallée qu'ils occupent initialement.

b) Les transitions subies par les porteurs qui comme nous venons de l'admettre sont intravallées, conservent l'énergie.

c) Il existe un temps de relaxation τ ne dépendant que de l'énergie du porteur considéré, pour décrire l'évolution du vecteur d'onde moyen de ce porteur en fonction du temps et en l'absence de champs extérieurs. Le temps de relaxation sera supposé inchangé en présence d'un champ magnétique (valable pour $\omega_c \tau \ll 1$ si ω_c est la pulsation cyclotron).

d) Le champ électrique est supposé infiniment petit, mais aucune hypothèse n'est faite sur le champ magnétique.

2. Principe du calcul. — Pour calculer la densité du courant produit par un ensemble d'électrons (ou de trous), nous utilisons la méthode « du gain moyen d'énergie » telle qu'elle est décrite par P. Aigrain et F. Englert [9].

Supposons que les champs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ sont appliqués depuis le temps $t = -\infty$, il en résulte que le régime permanent est établi quand $t = 0$, et considérons un électron dont le vecteur d'onde est $\boldsymbol{k}_0$ à l'instant $t = 0$. Nous voulons calculer la contribution que cet électron apporte à la densité de courant (évaluée au même instant $t = 0$).

Depuis que les champs sont appliqués, le champ électrique a fourni à cet électron une énergie que l'on peut calculer par la formule :

$$\Delta\mathcal{E} = -e\int_{-\infty}^{0} \boldsymbol{E} < \boldsymbol{V}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) > \mathrm{d}t.$$

où $-e$ représente la charge de l'électron, $< \boldsymbol{V}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) >$ représente la vitesse moyenne de l'électron considéré à l'instant t. Cette vitesse moyenne dépend de $\boldsymbol{k}_0$ parce que nous considérons un électron qui aura le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_0$ à l'instant $t = 0$.

Dans l'approximation du champ électrique infiniment petit, au premier ordre en $\boldsymbol{E}$, le gain d'énergie s'écrira :

$$\Delta\mathcal{E} = -e\int_{-\infty}^{0} \boldsymbol{E} < \boldsymbol{V}(\boldsymbol{E} = 0, \boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) > \mathrm{d}t.$$

Les équations de la mécanique étant inchangées pour un renversement du temps si l'on remplace $\boldsymbol{H}$ par $-\boldsymbol{H}$, nous aurons donc :

$$\Delta\mathcal{E} = -e\int_{0}^{+\infty} \boldsymbol{E} < \boldsymbol{V}(\boldsymbol{E} = 0, -\boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) > \mathrm{d}t.$$

Il nous faudra alors intégrer les équations du mouvement pour obtenir

$$< \boldsymbol{V}(\boldsymbol{E} = 0, -\boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) >$$

et pouvoir calculer $\Delta\mathcal{E}$.

Connaissant le gain moyen d'énergie $\Delta\mathcal{E}$ des électrons, nous pourrons calculer leur nouvelle répartition dans les différents états d'énergie. En effet, soit $f(\mathcal{E})$ la fonction de répartition en l'absence de champ extérieur ($f(\mathcal{E})$ est la fonction de Boltzmann si le gaz d'électrons n'est pas dégénéré ou la fonction de Fermi-Dirac dans le cas où le gaz est dégénéré).

En présence des champs extérieurs, le thermostat n'aura fourni aux électrons d'énergie $\mathcal{E}$ que l'énergie $\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}$. Pour obtenir la nouvelle répartition dans les états d'énergie, nous remplacerons donc la fonction $f(\mathcal{E})$ par $f(\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E})$, que nous remplaçons par le début de son développement :

$$f(\mathcal{E}) - \Delta\mathcal{E}\, f'(\mathcal{E})$$

Nous pouvons maintenant calculer la densité de courant correspondant à une concentration de n électrons par unité de volume, soit :

$$\boldsymbol{J} = \frac{-ne\int \boldsymbol{V} f(\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3 k}{\int f(\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3 k}$$

où $\boldsymbol{V}$ est la vitesse et $\Delta\mathcal{E}$ le gain d'énergie de l'électron de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$; les intégrales sont étendues à tout l'espace des $\boldsymbol{k}$.

Au premier ordre en $\boldsymbol{E}$, la densité de courant est :

$$\boldsymbol{J} = \frac{+ne\int \boldsymbol{V}\, \Delta\mathcal{E} f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3 k}{\int f(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3 k}$$

car l'intégrale $\int \boldsymbol{V} f(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3 k$ est nulle, parce qu'en l'absence de champ appliqué ($\Delta\mathcal{E} = 0$) on doit avoir $\boldsymbol{J} = 0$.

II. **Calcul pour une vallée unique.** — 1. Définitions. — Nous allons appliquer au cas particulier de la vallée unique les calculs généraux exposés au paragraphe précédent.

Nous admettons que pour la vallée considérée, l'énergie est donnée en fonction du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ par la forme quadratique définie positive :

$$2\mathcal{E} = \sum_{i,j} \alpha_{ij}\, k_i\, k_j$$

où la matrice $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ des α_{ij} est réelle, symétrique et indépendante de $\boldsymbol{k}$.

Cette énergie peut s'écrire sous forme tensorielle :

$$2\mathcal{E} = \boldsymbol{k} \,.\, \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{k}.$$

La vitesse d'un électron de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ est donnée par :

$$\boldsymbol{V} = \frac{1}{\hbar} \Delta_k \mathcal{E} = (1/\hbar)\, \vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{k}.$$

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous plaçons dans un système d'unités dans lequel $\hbar = 1$, $e = 1$ et où l'unité de champ magnétique est telle que l'équation du mouvement d'un électron en présence du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ s'écrit :

$$d\boldsymbol{k}/dt = -\boldsymbol{V} \wedge \boldsymbol{H} = -\vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{H}.$$

Nous reviendrons à la fin du paragraphe aux formules valables dans tous les systèmes d'unités.

2. Définitions et propriétés de l'opérateur β. — Pour simplifier l'exposé, nous introduisons l'opérateur linéaire $\vec{\vec{\beta}}$ défini par $\vec{\vec{\beta}}\, \boldsymbol{k} = \vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{H}$.

En se plaçant dans le système d'axes de symétrie de l'ellipsoïde défini par $\mathcal{E} = $ Cte nous montrerons en annexe que :

$$\vec{\vec{\alpha}}\, \vec{\vec{\beta}}\, \boldsymbol{k} = \frac{1}{P}\left[\boldsymbol{k} \wedge \vec{\vec{\alpha}}^{-1} \boldsymbol{H}\right]$$

et

$$\vec{\vec{\beta}}^{\,2} \boldsymbol{k} = \left[\vec{\vec{\alpha}}\left(\vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{H}\right)\right] \wedge \boldsymbol{H}$$

$$= (1/P)\left[\left(\vec{\vec{\alpha}}^{-1} \boldsymbol{H}\right)(\boldsymbol{k}.\boldsymbol{H}) - \boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{H}.\vec{\vec{\alpha}}^{-1} \boldsymbol{H}\right)\right]$$

où $\vec{\vec{\alpha}}^{-1}$ est l'opérateur inverse de $\vec{\vec{\alpha}}$ et P représente le déterminant de la matrice $\vec{\vec{\alpha}}^{-1}$.

Par la suite nous poserons :

$$\omega_c^2 = \frac{1}{P}\left(\boldsymbol{H}.\vec{\vec{\alpha}}^{-1} \boldsymbol{H}\right)$$

qui est une quantité positive (ω réel) puisque la forme quadratique $\left(\boldsymbol{H}.\vec{\vec{\alpha}}^{-1} \boldsymbol{H}\right)$ associée à la matrice α^{-1} est définie positive.

Du résultat précédent, on déduit immédiatement que :

$$\vec{\vec{\beta}}^{\,2} \boldsymbol{k} = \vec{\vec{\beta}}\left(\vec{\vec{\beta}}^{\,2} \boldsymbol{k}\right) = -\omega_c^2\, \vec{\vec{\beta}}\, \boldsymbol{k}.$$

Cette équation valable quel que soit $\boldsymbol{k}$ nous permet d'écrire l'équation opératorielle vérifiée par β :

$$\vec{\vec{\beta}}^{\,3} + \omega_c^2 \vec{\vec{\beta}} = 0,$$

d'où nous déduisons que les valeurs propres de l'opérateur sont 0, $i\omega_c$ et $-i\omega_c$.

Dans la base où $\vec{\vec{\beta}}$ est diagonale l'opérateur $e^{\vec{\vec{\beta}} t}$ s'écrit :

$$e^{\vec{\vec{\beta}} t} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\omega_c t} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\omega_c t} \end{vmatrix}$$

donc l'opérateur $e^{\vec{\vec{\beta}} t}$ appliqué à $\boldsymbol{k}_0$ fait tourner ce dernier d'un angle $\omega_c t$ autour de l'axe défini par le vecteur propre correspondant à la valeur propre 1. Il est facile de montrer que cet axe est porté par $\boldsymbol{H}$ ce qui définit bien le mouvement d'un électron dans un champ magnétique.

Ceci nous montre que l'opérateur $e^{\vec{\vec{\beta}} t}$ a une norme bornée lorsque $t \to +\infty$.

Nous verrons que pour évaluer explicitement le gain moyen d'énergie $\Delta\mathcal{E}$, il nous faut calculer l'opérateur $[\vec{\vec{1}} - \tau \vec{\vec{\beta}}]^{-1}$.

Nous montrons en annexe (2) que :

$$\left(\vec{\vec{1}} - \tau \vec{\vec{\beta}}\right)^{-1} = \vec{\vec{1}} + \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \vec{\vec{\beta}} + \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \vec{\vec{\beta}}^{\,3}.$$

3. Équation du mouvement. — L'équation du mouvement de l'électron s'écrit en représentation d'Heisenberg : $\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -i[\boldsymbol{k}, \mathcal{H}]$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_{int}$$

est l'hamiltonien total pour $\boldsymbol{E} = 0$ (approximation énoncée au paragraphe I)

avec $\mathcal{H}_0$ = hamiltonien de l'électron dans le cristal parfait.

$\mathcal{H}_M$ = interaction avec le champ magnétique.

$\mathcal{H}_{int}$ = interactions avec les perturbations produisant les transitions de l'électron représentées par le temps de relaxation $\tau(\mathcal{E})$.

Sachant que $[\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_0] = 0$: mouvement d'un électron dans un cristal parfait et que $-i[\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_M] = -\vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{k} \wedge \boldsymbol{H} = -\vec{\vec{\beta}}\, \boldsymbol{k}$: mouvement de l'électron dans un champ magnétique $\boldsymbol{H}$, l'équation du mouvement s'écrit :

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\vec{\vec{\beta}}\, \boldsymbol{k} - i[\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_{int}].$$

La valeur moyenne du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ de l'électron vérifie :

$$\frac{d < \boldsymbol{k} >}{dt} = -\vec{\vec{\beta}} < \boldsymbol{k} > - i < [\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_{int}] >$$

le terme $-i < [\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_{\text{int}}] >$ représente l'évolution de $< \boldsymbol{k} >$ pour les interactions de l'électron avec les perturbations du réseau cristallin. L'hypothèse du temps de relaxation pour le vecteur d'onde moyen consiste à écrire

$$-i < [\boldsymbol{k}, \mathcal{H}_{\text{int}}] > = -\frac{< \boldsymbol{k} >}{\tau(\mathcal{E})}.$$

D'où l'équation du mouvement déterminant l'évolution de $< \boldsymbol{k} >$:

$$\frac{\mathrm{d} < \boldsymbol{k} >}{\mathrm{d}t} = -\overset{\rightrightarrows}{\beta} < \boldsymbol{k} > - \frac{< \boldsymbol{k} >}{\tau}.$$

4. Calcul du gain d'énergie moyen. — En tenant compte de la relation $\boldsymbol{V} = \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{k}$ et de l'hypothèse que $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ est indépendant de $\boldsymbol{k}$, on écrit le gain moyen d'énergie $\Delta\mathcal{E}$ (dans le système d'unités choisi) sous la forme :

$$\Delta\mathcal{E} = -\int_0^{+\infty} \boldsymbol{E}\,.\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha} < \boldsymbol{k}(\boldsymbol{E} = 0, -\boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) > \mathrm{d}t.$$

Comme le temps de relaxation ne dépend que de l'énergie de l'électron et que cette énergie est supposée rester constante, l'intégration de l'équation du mouvement (dans le champ $-\boldsymbol{H}$) conduit à :

$$< \boldsymbol{k}(\boldsymbol{E} = 0, -\boldsymbol{H}, t\,;\, \boldsymbol{k}_0) > = \exp\left[\overset{\rightrightarrows}{\beta} - \frac{\overset{\rightrightarrows}{1}}{\tau(\mathcal{E})}\right] t, \boldsymbol{k}_0.$$

Ce résultat nous permet de calculer le gain d'énergie sous la forme :

$$\Delta\mathcal{E} = -\boldsymbol{E}\,.\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\left[\overset{\rightrightarrows}{\beta} - \frac{\overset{\rightrightarrows}{1}}{\tau}\right]^{-1} \exp.\left(\overset{\rightrightarrows}{\beta} - \frac{\overset{\rightrightarrows}{1}}{\tau}\right) t\Big]_0^{\infty} \boldsymbol{k}_0$$

$$= +\boldsymbol{E}\,.\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\left[\overset{\rightrightarrows}{\beta} - \frac{\overset{\rightrightarrows}{1}}{\tau}\right]^{-1} \boldsymbol{k}_0 = -\tau.\boldsymbol{E}\,.\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\left[\overset{\rightrightarrows}{1} - \tau\overset{\rightrightarrows}{\beta}\right]^{-1} \boldsymbol{k}_0.$$

car nous avons montré que $\exp \overset{\rightrightarrows}{\beta}\, t.\boldsymbol{k}_0$ reste borné en module pour $t \to +\infty$.

D'où :

$$\Delta\mathcal{E} = -\tau\boldsymbol{E}\,.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}.\boldsymbol{k}_0\right) - \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2.\tau^2}\boldsymbol{E}\,.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\overset{\rightrightarrows}{\beta}\,\boldsymbol{k}_0\right) - \frac{\tau^3}{1 + \omega_c^2\,\tau^2}\boldsymbol{E}\,.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\overset{\rightrightarrows}{\beta}{}^2\,\boldsymbol{k}_0\right).$$

En utilisant le fait que $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$ est un opérateur symétrique, nous pouvons écrire l'expression de $\Delta\mathcal{E}$ sous la forme

$$\Delta\mathcal{E} = -\tau\,\boldsymbol{k}_0.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{E}\right) - \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2\,\tau^2}\frac{1}{P}\left[\boldsymbol{k}_0.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}\,\boldsymbol{H}\wedge\boldsymbol{E}\right)\right] - \frac{\tau^3}{1 + \omega_c^2\,\tau^2}\frac{1}{P}\left[(\boldsymbol{k}_0.\boldsymbol{H})\,(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}) - \omega_c^2\,\boldsymbol{k}_0\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{E}\right)\right].$$

Dans la suite, nous appellerons $\boldsymbol{k}$ au lieu de $\boldsymbol{k}_0$ le vecteur d'onde de l'électron considéré.

5. Calcul du vecteur densité de courant. — Afin de simplifier les calculs, nous démontrerons en annexe (3) la formule suivante :

$$\frac{\int\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{k}\right)[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\,g(\mathcal{E})\,f'(\mathcal{E})\,\mathrm{d}^3k}{\int f(\mathcal{E})\,\mathrm{d}^3k} = \frac{2}{3}\boldsymbol{U}\frac{\int_0^{\infty}\mathcal{E}^{3/2}\,g(\mathcal{E})\,f'(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{\int_0^{\infty}\mathcal{E}^{1/2}\,f(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}$$

dans laquelle $\boldsymbol{U}$ est un vecteur indépendant de $\boldsymbol{k}$ et $g(\mathcal{E})\,f(\mathcal{E})$, deux fonctions quelconque de $\mathcal{E}$.

Si de plus, nous remarquons que les fonctions de distribution $f(\mathcal{E})$ sont telles que $\mathcal{E}^{1/2}\,f(\mathcal{E}) \to 0$ pour $\mathcal{E} \to \infty$, et que nous définissons la « valeur moyenne » $< g >$ de $g(\mathcal{E})$ par la formule

$$< g > = \frac{\int_0^{\infty}\mathcal{E}^{3/2}\,g(\mathcal{E})\,f'(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}{\int_0^{\infty}\mathcal{E}^{3/2}\,f'(\mathcal{E})\,\mathrm{d}\mathcal{E}}$$

nous pouvons, en intégrant par parties, transformer la relation précédente en

$$\frac{\int\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{k}\right)[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\,g(\mathcal{E})\,f'(\mathcal{E})\,\mathrm{d}^3k}{\int f(\mathcal{E})\,\mathrm{d}^3k} = -\boldsymbol{U} < g >.$$

Tenant compte de ces résultats, le vecteur densité de courant s'écrit

$$\boldsymbol{J} = n < \tau > \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\boldsymbol{E} + n < \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2\,\tau^2} > \frac{1}{P}\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}\,\boldsymbol{H}\wedge\boldsymbol{E}\right) + n < \frac{\tau^3}{1 + \omega_c^2\,\tau^2} > \left[\frac{1}{P}(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{H} - \left(\omega_c^2\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{E}\right)\right].$$

Dans le système d'unités C. G. S. l'expression précédente du vecteur densité de courant s'écrira :

$$\boldsymbol{J} = ne^2 < \tau > \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\boldsymbol{E} + n < \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2\,\tau} > \frac{e^3}{Pc}\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}\,\boldsymbol{H}\wedge\boldsymbol{E}\right) + \frac{n < \frac{\tau^3}{1 + \omega_c^2\,\tau^2} >}{c^2}\,e^4\left[\frac{1}{P}(\boldsymbol{H}.\boldsymbol{E})\,\boldsymbol{H} - \omega_c^2\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\,\boldsymbol{E}\right]$$

où e est la charge de l'électron,
c la vitesse de la lumière.

III. **Calcul pour un cristal quelconque.** — 1. Cas général. — La formule précédente a été établie dans l'hypothèse d'une vallée unique, nous allons maintenant considérer le cas où la surface d'énergie constante est constituée de plusieurs ellipsoïdes dans l'espace des $\boldsymbol{k}$. Ces ellipsoïdes se déduisent de l'un d'entre eux en le transformant par toutes les opérations qui conservent la symétrie du cristal.

Nous calculerons le courant total créé par le

champ $\boldsymbol{E}$ en présence de $\boldsymbol{H}$ en admettant que les différents vecteurs densité de courant $\boldsymbol{J}$ obtenus pour chaque vallée s'ajoutent purement et simplement. Ceci résulte de l'hypothèse faite initialement de l'indépendance des vallées et de l'inexistence des transitions intervallées.

Connaissant la position et la forme d'une vallée par rapport aux axes du cristal, la formule vectorielle ci-dessus permet de calculer le vecteur $\boldsymbol{J}$ et de le rapporter aux axes du cristal, la sommation sur les différentes vallées est alors immédiate.

Soient $\boldsymbol{u}_1\, \boldsymbol{u}_2\, \boldsymbol{u}_3$ les vecteurs orthonormés qui servent à repérer le cristal, et $\boldsymbol{v}_1\, \boldsymbol{v}_2\, \boldsymbol{v}_3$ ceux qui servent à repérer la vallée définie en forme par l'opérateur $\vec{\vec{\alpha}}$.

On passe des axes $\boldsymbol{u}$ aux axes $\boldsymbol{v}$ par la relation matricielle

$$\boldsymbol{v}_i = A_i^j\, \boldsymbol{u}_j.$$

Comme la matrice A ainsi définie est unitaire, on a

$$\boldsymbol{u}_k = B_k^l\, \boldsymbol{v}_l \quad \text{avec} \quad B_k^l = A_l^k.$$

Les composantes de la matrice $\vec{\vec{\alpha}}$ sont données dans les axes $\boldsymbol{v}$ par les relations

$$\alpha_j^i = \delta_{ij} \frac{1}{m_i}$$

où $m_1\, m_2\, m_3$ sont les valeurs des masses effectives prises dans les directions principales de la vallée considérée. On obtient les composantes de la matrice α dans le système des axes $\boldsymbol{u}$ en transformant par la matrice unitaire A ce qui donne :

$$[A^{-1}\, \alpha\, A]^{kl} = \sum_i \frac{A_i^k\, A_l^i}{m_i}.$$

On peut traduire dans les axes $\boldsymbol{u}$ une relation de la forme $\boldsymbol{J} = \vec{\vec{\alpha}}\, \boldsymbol{E}$ par la formule

$$J_l = \sum_{k,i} \frac{A_i^k\, A_l^i\, \boldsymbol{E}_k}{m_i}.$$

En transformant ainsi les différents termes de la formule $\boldsymbol{J} = \vec{\vec{\sigma}}\, (\boldsymbol{H})\boldsymbol{E}$ puis en faisant la somme sur toutes les vallées, on obtient le courant total produit par un champ $\boldsymbol{E}$ donné. Nous allons appliquer cette méthode à quelques modèles simples quant à la forme et la disposition des vallées.

A) *Modèle « S ».* — Dans ce modèle, on admet que les différentes vallées sont représentées par des ellipsoïdes de révolution dont les axes coïncident avec les axes 100, 010, 001.

On posera $m_2 = m_3$ et $m_1 = \xi m_2$, de cette façon en faisant $\xi = 1$ on doit retrouver le cas de la symétrie sphérique à un facteur 6 près.

Le calcul fait en annexe montre que le courant total peut se mettre sous la forme

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E} + \sigma_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} + \sigma_2[\lambda(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H})\, \boldsymbol{H} + \mu \boldsymbol{E} H^2 + \nu \boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})]$$

avec

$$\sigma_0 = 2n \frac{<\tau>}{m_1}(1 + 2\xi) \qquad \lambda = 3$$

$$\sigma_1 = 2\frac{n}{m_1^2} <\tau^2> (2 + \xi)\,\xi \qquad \mu = -\left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right)$$

$$\sigma_2 = 2\frac{n}{m_1^3} <\tau^3> \xi^3 \qquad \nu = \xi + \frac{1}{\xi} - 2.$$

On remarque que dans ce modèle il existe une relation simple entre les coefficients des termes de magnétorésistance, savoir : $\lambda + \mu + \nu = 0$. De plus, si les ellipsoïdes deviennent des sphères $\xi = 1$ le coefficient ν s'annule ($\lambda + \mu = 0$) et l'on retrouve la formule connue, valable dans le cas des cristaux à symétrie sphérique pour lesquels les termes de magnétorésistance peuvent se mettre sous la forme

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{M}} = \sigma_2(\boldsymbol{E} \wedge \boldsymbol{H}) \wedge \boldsymbol{H}.$$

En appliquant les formules générales démontrées en annexe 6 qui ne sont d'ailleurs valables qu'au second ordre en $\boldsymbol{H}$, on peut écrire le vecteur $\boldsymbol{E}$ en fonction des vecteurs $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{H}$ suivant la formule

$$\boldsymbol{E} = \rho_0 \boldsymbol{J} + \rho_1 \boldsymbol{J} \wedge \boldsymbol{H} + \rho_2[L(\boldsymbol{J}.\boldsymbol{H})\, \boldsymbol{H} + M \boldsymbol{J} H^2 + N\boldsymbol{T}(\boldsymbol{J}, \boldsymbol{H})]$$

où T représente le même tenseur que précédemment. Les coefficients sont définis par :

$$\begin{cases} \rho_0 = \dfrac{m_1}{<\tau>} \dfrac{1}{1 + 2\xi} \dfrac{1}{n} \\ \rho_1 = -\dfrac{<\tau^2>}{<\tau>^2} \dfrac{(2 + \xi)\,\xi}{(1 + 2\xi)^2} \dfrac{1}{n} \\ \rho_2 = -\dfrac{<\tau^3>}{<\tau>^2} \dfrac{1}{m_1} \dfrac{\xi^2}{(1 + 2\xi)^2} \dfrac{1}{n} \end{cases}$$

$$\left.\begin{cases} L = 3 - \dfrac{<\tau^2>^2}{<\tau><\tau^3>} \cdot \dfrac{(2 + \xi)^2}{1 + 2\xi} \\ M = -\left(1 + \xi + \dfrac{1}{\xi}\right) + \dfrac{<\tau^2>^2}{<\tau><\tau^3>} \dfrac{(2 + \xi)^2}{1 + 2\xi} \\ N = \nu = \xi + \dfrac{1}{\xi} - 2. \end{cases}\right\} L + M + N = 0$$

B) *Modèle « G ».* — Nous étudierons maintenant un modèle dans lequel les surfaces d'énergie constante sont constituées par huit vallées ellipsoïdales de révolution dont les axes de révolution sont orientés suivant les directions (111) et dont les centres sont situés aux limites de la zone de

Brillouin. Le calcul fait en annexe permet d'écrire comme précédemment

$$\boldsymbol{J} = \sigma \boldsymbol{E} + \sigma_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} + \sigma_2[\lambda(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H})\,\boldsymbol{H} + \mu \boldsymbol{E} H^2 + \nu \boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}\boldsymbol{H})]$$

avec

$$\xi = m_1/m_2$$

$$\sigma_0 = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1} < \tau > (1 + 2\xi) \qquad \lambda = \frac{1}{3}\frac{\xi + 2}{\xi}$$

$$\sigma_1 = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1^2} < \tau^2 > \xi(1 + 2\xi) \qquad \mu = -\frac{1}{3}\frac{\xi + 2}{\xi}$$

$$\sigma_2 = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1^3} < \tau^3 > \xi^2(1 + 2\xi) \qquad \nu = -\frac{2}{3}\frac{(\xi - 1)^2}{\xi(1 + 2\xi)}.$$

Il existe, ici encore, une relation simple entre les coefficients soit :

$$\lambda + \mu = 0.$$

B. Effets thermomagnétoélectriques.

I. **Principe du calcul.** — Suivant la méthode utilisée précédemment pour calculer la densité de courant, nous calculerons le flux d'énergie transporté par les porteurs en mouvement.

Avec les mêmes notations qu'au paragraphe A, le flux d'énergie transporté par un courant correspondant à une concentration de n électrons par unité de volume et pour un processus de conduction isotherme s'écrit :

$$\boldsymbol{W} = \frac{n \int \mathcal{E} \boldsymbol{V} f(\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k}{\int f(\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k}.$$

Ne conservant que le premier ordre en $\boldsymbol{E}$ nous aurons :

$$\boldsymbol{W} = -\frac{n \int \mathcal{E} \boldsymbol{V}\, \Delta\mathcal{E} f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k}{\int f(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k}$$

relation qui, tous calculs faits, pourra s'écrire :

$$\boldsymbol{W} = \vec{\vec{\mathrm{K}}}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{E}$$

où $\vec{\vec{\mathrm{K}}}(\boldsymbol{H})$ est un tenseur du second ordre dépendant du champ magnétique $\boldsymbol{H}$.

Si la structure de bandes possède plusieurs vallées, la $i^{\text{ème}}$ vallée contribuera au flux d'énergie par la quantité $\boldsymbol{W}_i$ et le flux total d'énergie sera la somme des flux partiels $\boldsymbol{W}_i$:

$$\boldsymbol{W} = \sum_i \boldsymbol{W}_i$$

la somme étant étendue à toutes les vallées.

Le flux d'énergie $\boldsymbol{W}_i$ sera de la forme :

$$\boldsymbol{W}_i = \vec{\vec{\mathrm{K}}}_i(\boldsymbol{H})\boldsymbol{E}.$$

Donc le tenseur $\vec{\vec{\mathrm{K}}}(\boldsymbol{H})$ sera égal à la somme des tenseurs $\vec{\vec{\mathrm{K}}}_i(\boldsymbol{H})$:

$$\vec{\vec{\mathrm{K}}}(\boldsymbol{H}) = \sum_i \vec{\vec{\mathrm{K}}}_i(\boldsymbol{H}).$$

Or, nous savons que le tenseur de Peltier $\vec{\vec{\pi}}(\boldsymbol{H})$ est défini par la relation

$$\boldsymbol{W} = \vec{\vec{\pi}}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{J} = \vec{\vec{\pi}}(\boldsymbol{H})\,\vec{\vec{\sigma}}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{E}.$$

Connaissant le tenseur $\vec{\vec{\mathrm{K}}} = \vec{\vec{\pi}}\vec{\vec{\sigma}}$ nous pourrons calculer le tenseur de Peltier

$$\vec{\vec{\pi}}(\boldsymbol{H}) = \vec{\vec{\mathrm{K}}}(\boldsymbol{H})\,\vec{\vec{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H}).$$

Puis, utilisant les relations d'Onsager, nous établirons que le tenseur « pouvoir thermoélectrique » peut se calculer par l'équation tensorielle suivante :

$$\vec{\vec{\mathrm{Q}}}(\boldsymbol{H}) = -\frac{\vec{\vec{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H})\,\vec{\vec{\pi}}(-\boldsymbol{H})\,\vec{\vec{\sigma}}(-\boldsymbol{H})}{T} - \frac{\bar{\mu}}{eT}\vec{\vec{1}}$$

où T est la température pour laquelle, nous avons calculé les tenseurs de conductivité et de Peltier.

II. **Calcul du flux d'énergie pour une vallée.** — Utilisant le résultat établi dans l'annexe 3, nous allons donner une relation qui nous permettra de simplifier le calcul de $\boldsymbol{W}$.

Nous avions montré que l'on pouvait écrire l'équation suivante :

$$\frac{\int \left(\vec{\vec{\alpha}}\,\boldsymbol{k}\right) [\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k}{\int f(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k} = -\boldsymbol{U} < g(\mathcal{E}) >$$

où $\boldsymbol{U}$ est un vecteur indépendant de $\boldsymbol{k}$.

Le vecteur flux d'énergie s'écrit alors simplement :

$$\boldsymbol{W} = -n < \tau\mathcal{E} > \left(\vec{\vec{\alpha}}\,\boldsymbol{E}\right) - n < \frac{\tau^2 \mathcal{E}}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \frac{1}{P}\left(\vec{\vec{\alpha}}^{-1}\,\boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}\right) - n < \frac{\tau^3 \mathcal{E}}{1 + \omega_c^2 \tau^2} > \left[\frac{1}{P}(\boldsymbol{H}\boldsymbol{E})\boldsymbol{H} - \omega^2\,\vec{\vec{\alpha}}\,\boldsymbol{E}\right].$$

Le tenseur $\vec{\vec{K}}(\boldsymbol{H})$ défini précédemment est donc le tenseur faisant passer de $\boldsymbol{E}$ à $\boldsymbol{H}$ en utilisant l'équation vectorielle ci-dessus.

III. Calcul du tenseur « pouvoir thermoélectrique » : $\overrightarrow{\overrightarrow{Q}}$. — Nous savons [10] que les « flux » :

$\boldsymbol{J}$: densité de courant électrique.

$\boldsymbol{J}_s$: densité de courant d'entropie

et les « forces » :

$\nabla\bar{\mu}$: gradient du potentiel électrochimique.

∇T : gradient de température

sont les flux et forces conjugués des relations d'Onsager, c'est-à-dire que si nous écrivons un système d'équation de la forme :

$$\boldsymbol{J} = \overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{11}(\boldsymbol{H})\nabla\bar{\mu} + \overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{12}(\boldsymbol{H})\nabla T$$

$$\boldsymbol{J}_s = \overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{21}(\boldsymbol{H})\nabla\bar{\mu} + \overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{22}(\boldsymbol{H})\nabla T$$

il existe entre les tenseurs $\overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{12}$ et $\overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{21}$ la relation d'Onsager

$$\overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{12}(\boldsymbol{H}) = \overrightarrow{\overrightarrow{L}}_{21}(-\boldsymbol{H}).$$

Nous pouvons écrire pour $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{W}$ des relations semblables à celles que nous venons d'écrire pour $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{J}_s$:

$$\boldsymbol{J} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{X}_1 + \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{X}_2$$

$$\boldsymbol{W} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{X}_1 + \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{22}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{X}_2.$$

Les relations d'Onsager s'appliqueront alors aux tenseurs $\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})$ et $\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(\boldsymbol{H})$ sous la forme :

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H}) = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(-\boldsymbol{H})$$

si $\boldsymbol{X}_1$ et $\boldsymbol{X}_2$ sont les « forces » conjuguées aux « flux » $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{W}$. Pour les déterminer nous devons écrire que la source d'entropie est inchangée :

$$\frac{\delta S}{\delta t} = \boldsymbol{J}.\nabla\bar{\mu} + \boldsymbol{J}_s.\nabla T \equiv \boldsymbol{J}.\boldsymbol{X}_1 + \boldsymbol{W}.\boldsymbol{X}_2.$$

Le flux d'énergie $\boldsymbol{W}$ étant relié au flux d'entropie et au courant électrique $\boldsymbol{J}$ par la relation :

$$\boldsymbol{W} = T\boldsymbol{J}_s - \bar{\mu}\frac{\boldsymbol{J}}{e}$$

l'identité ci-dessus nous permet d'écrire :

$$\boldsymbol{X}_1 = \nabla\mu + \frac{\bar{\mu}}{e}\frac{\nabla T}{T}$$

$$\boldsymbol{X}_2 = \frac{\nabla T}{T}.$$

Utilisant ces résultats, les relations pour $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{W}$ se transforment de la façon suivante :

$$\boldsymbol{J} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H})\nabla\bar{\mu} + \left(\frac{\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H})\bar{\mu}}{e} + \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})\right)\frac{\nabla T}{T}$$

$$\boldsymbol{W} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})\nabla\bar{\mu} + \left(\frac{\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(\boldsymbol{H})\bar{\mu}}{e} + \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{22}(\boldsymbol{H})\right)\frac{\nabla T}{T}$$

avec

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H}) = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(-\boldsymbol{H}).$$

Interprétons à la lumière des résultats des paragraphes précédents les différents tenseurs intervenant dans ces relations.

Si la température est maintenue constante ($\nabla T = 0$) les courants $\boldsymbol{J}$ et $\boldsymbol{W}$ sont donnés par :

$$\boldsymbol{J} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}\nabla\bar{\mu} = e\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}\boldsymbol{E}$$

$$\boldsymbol{W} = \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}\nabla\bar{\mu} = e\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}\boldsymbol{E}$$

donc

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H}) = (1/e)\,\overrightarrow{\overrightarrow{\sigma}}(\boldsymbol{H})$$

et

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{21}(\boldsymbol{H}) = \frac{1}{e}\overrightarrow{\overrightarrow{K}}(\boldsymbol{H}).$$

Si nous imposons maintenant que le courant électrique soit nul ($\boldsymbol{J} = 0$), il apparaîtra un gradient du potentiel électrochimique qui sera relié au gradient de température par l'équation :

$$\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H})\nabla\bar{\mu} + \left[\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}(\boldsymbol{H})\frac{\bar{\mu}}{e} + \overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})\right]\frac{\nabla T}{T} = 0.$$

Le tenseur « pouvoir thermoélectrique » défini par

$$\nabla\bar{\mu} = \overrightarrow{\overrightarrow{Q}}(\boldsymbol{H})\nabla T \quad \text{pour} \quad \boldsymbol{J} = 0$$

peut s'exprimer sous la forme :

$$\overrightarrow{\overrightarrow{Q}}(\boldsymbol{H}) = -\frac{\bar{\mu}}{eT}\overrightarrow{\overrightarrow{1}} - \frac{\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{11}^{-1}(\boldsymbol{H})\,\overrightarrow{\overrightarrow{M}}_{12}(\boldsymbol{H})}{T}.$$

En tenant compte des relations précédemment établies, nous avons :

$$\overrightarrow{\overrightarrow{Q}}(\boldsymbol{H}) = -\frac{\bar{\mu}}{eT}\overrightarrow{\overrightarrow{1}} - \frac{\overrightarrow{\overrightarrow{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H})\,\overrightarrow{\overrightarrow{K}}(-\boldsymbol{H})}{T}$$

$$= -\frac{\bar{\mu}}{eT}\overrightarrow{\overrightarrow{1}} - \frac{\overrightarrow{\overrightarrow{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H})\,\overrightarrow{\overrightarrow{\pi}}(-\boldsymbol{H})\,\overrightarrow{\overrightarrow{\sigma}}(-\boldsymbol{H})}{T}.$$

Si la structure de bande présente plusieurs vallées, le tenseur « pouvoir thermoélectrique » se calculera par la relation suivante :

$$\vec{\vec{Q}}(\boldsymbol{H}) = -\frac{\vec{\vec{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H}) \sum \vec{\vec{K}}_i(-\boldsymbol{H})}{T} - \frac{\mu}{eT}\vec{\vec{1}}$$

la somme Σ étant étendue à toutes les vallées.

IV. **Applications.** — A. Nous appliquons les résultats précédents à un modèle isotrope ($\vec{\vec{\alpha}} = \vec{\vec{1}}/m$) en l'absence de champ magnétique.

Dans ce cas, nous avons (dans le système C. G. S.) :

$$\boldsymbol{J} = \frac{ne^2 < \tau >}{m}\boldsymbol{E}$$

$$W = (ne/m) < \tau\mathcal{E} > \boldsymbol{E}$$

donc :

$$Q = -\frac{\bar{\mu}}{eT} - \frac{< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >}.$$

Considérons maintenant le cas particulier d'un semi-conducteur non dégénéré dans lequel le libre parcours moyen des électrons serait proportionnel à $\mathcal{E}^r$. Le temps de relaxation serait alors proportionnel à $\mathcal{E}^{r-1/2}$. On calcule facilement que :

$$\frac{< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >} = (r + 2)\, kT$$

et

$$\bar{\mu} = kT \operatorname{Log}(n/M_c)$$

où M_c est le nombre d'états de la bande de conduction. Le pouvoir thermoélectrique s'écrit ainsi :

$$Q = \frac{k}{e}[2 + r - \operatorname{Log}(n/M_c)].$$

Ce résultat bien connu, nous permet de vérifier la validité de notre théorie.

B. Nous allons maintenant appliquer les mêmes résultats au cas du modèle « S » pour lequel nous avons donné précédemment les tenseurs de résistivité et de conductivité.

Il faut calculer le tenseur $\vec{\vec{A}} = \vec{\vec{\sigma}}^{-1}(\boldsymbol{H})\, \vec{\vec{K}}(-\boldsymbol{H})$ à partir des relations de définition $\boldsymbol{W} = \vec{\vec{K}}\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E} = \sigma^{-1}(\boldsymbol{H})\boldsymbol{J}$. En combinant ces deux relations, on montre qu'au deuxième ordre en H on obtient

$$\vec{\vec{A}}\boldsymbol{V} = a_0\boldsymbol{V} + a_1\boldsymbol{H}\wedge\boldsymbol{V} + a_2[p(\boldsymbol{V}.\boldsymbol{H})\boldsymbol{H} + q\boldsymbol{V}H^2 + r\boldsymbol{T}(\boldsymbol{V},\boldsymbol{H})]$$

où $\boldsymbol{V}$ est un vecteur arbitraire et où les coefficients a_0, a_1, a_2, p, q, r sont donnés par les relations suivantes :

$$a_0 = -2\frac{< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >}$$

$$a_1 = \frac{2}{m_1}\frac{(2+\xi)\xi}{1+2\xi}\left\{\frac{< \tau^2\mathcal{E} >}{< \tau >} + \frac{< \tau^2 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau^2 >}\right\}$$

$$a_2 p = -\frac{6}{m_1^2}\frac{\xi^2}{1+2\xi}\left\{\frac{< \tau^3\mathcal{E} >}{< \tau >} - \frac{< \tau^3 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >^2}\right\} - \frac{2}{m_1^2}\frac{(2+\xi)^2\xi^2}{(1+2\xi)^2}\frac{< \tau^2 >}{< \tau >^2}\left\{< \tau^2\mathcal{E} > + \frac{< \tau^2 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >}\right\}$$

$$a_2 q = +\frac{2}{m_1^2}\left(1+\xi+\frac{1}{\xi}\right)\frac{\xi^2}{1+2\xi}\left\{\frac{< \tau^3\mathcal{E} >}{< \tau >} - \frac{< \tau^3 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >^2}\right\} + \frac{2}{m_1^2}\frac{(2+\xi)^2\xi}{(1+2\xi)^2}\frac{< \tau^2 >}{< \tau >^2}\left\{< \tau^2\mathcal{E} > + \frac{< \tau^2 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >}\right\}$$

$$a_2 r = -\frac{2}{m_1^2}\left(\xi+\frac{1}{\xi}-2\right)\frac{\xi^2}{1+2\xi}\left\{\frac{< \tau^3\mathcal{E} >}{< \tau >} - \frac{< \tau^3 >< \tau\mathcal{E} >}{< \tau >^2}\right\}.$$

On vérifie encore ici la relation simple $p + q + r = 0$. De A on déduit facilement le tenseur de « pouvoir thermoélectrique » par la relation

$$\vec{\vec{Q}} = -\vec{\vec{A}} - \frac{\bar{\mu}}{eT}\vec{\vec{1}}.$$

Les coefficients $a_0\, a_1\, a_2\, pqr$ sont donc simplement liés aux effets thermomagnétiques, tels que l'effet Nernst.

V. **Conclusion.** — La méthode de calcul des phénomènes de transport que nous avons développée permet de trouver les relations entre les différents coefficients qui décrivent les effets magnétoélectriques et thermomagnétoélectriques. Les calculs faits sont transposables directement au cas de tous les modèles comportant des vallées elliptiques.

Comme les valeurs moyennes de τ qui interviennent dans les différents coefficients ne sont pas identiques, on peut espérer que les résultats expérimentaux complets permettront de choisir entre différents modèles de structure des surfaces d'énergie constante et entre les différents processus de diffusion possibles.

ANNEXE 1

Calcul de $\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}$ et $\vec{\beta}^2\,\boldsymbol{k}$

Pour effectuer ces calculs, nous choisirons notre système d'axes tel que la matrice α soit diagonale.

La $i^{\text{ème}}$ composante du vecteur $\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}$ s'écrit :

$$\left(\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}\right)^i = \alpha_i \left(\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}\right)^i = \alpha_i \sum_{jl} \varepsilon^i_{jl}\, \alpha_j\, k^j\, H^l$$

en utilisant l'indicateur de Kronecker :

$\varepsilon^i_{jl} = 0$: si 2 des indices sont égaux ;

$\varepsilon^i_{jl} = +1$: si $(i\,j\,l)$ est une permutation paire des indices (1 2 3) correspondant au sens direct des axes ;

$\varepsilon^i_{jl} = -1$: si $(i\,j\,l)$ est une permutation impaire.

Nous pouvons écrire :

$$\left(\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}\right)^i = \sum_{jl} \varepsilon^i_{jl}\, \alpha_i\, \alpha_j\, \alpha_l\, k^j\, \alpha_l^{-1}\, H^l.$$

Remarquant que

$$\alpha_i\,\alpha_j\,\alpha_l = \det\left(\vec{\alpha}\right) = 1/P \quad \text{et} \quad \alpha_l^{-1} = \left(\vec{\alpha}^{-1}\right)_l$$

notre expression de $\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}$ s'écrit :

$$\left(\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}\right)^i = \frac{1}{P}\sum_{jl} \varepsilon^i_{jl}\, k^j \left(\vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right)^l = \frac{1}{P}\left[\boldsymbol{k}\wedge \vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right]^i.$$

D'où finalement la relation vectorielle :

$$\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k} = 1(/P)\left[\boldsymbol{k}\wedge\vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right].$$

Cette formule nous permet de calculer $\vec{\beta}^{\,2}\,\boldsymbol{k}$

$$\vec{\beta}^{\,2}\boldsymbol{k} = \vec{\beta}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k} = \left(\vec{\alpha}\,\vec{\beta}\,\boldsymbol{k}\right)\wedge\boldsymbol{H} = (1/P)\left(\boldsymbol{k}\wedge\vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right)\wedge\boldsymbol{H}$$

$$= \frac{1}{P}\left[(\boldsymbol{k}.\boldsymbol{H})\left(\vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right) - \boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{H}.\vec{\alpha}^{-1}\boldsymbol{H}\right)\right].$$

ANNEXE 2

Calcul de l'opérateur $\left[\vec{1} - \tau\,\vec{\beta}\right]^{-1}$

L'opérateur $\vec{\beta}$ possédant les valeurs propres 0 $i\omega$ et $-i\omega$, nous savons que l'opérateur $\left[\vec{1} - \tau\,\vec{\beta}\right]^{-1}$ peut se décomposer sous la forme :

$$\left(\vec{1} - \tau\,\vec{\beta}\right)^{-1} = \vec{E} + \frac{\vec{A}\,\tau + \vec{B}}{1 + \omega^2\,\tau^2}$$

où $\vec{E}$, $\vec{A}$, $\vec{B}$ sont des opérateurs que nous allons calculer. Pour ce faire, nous allons multiplier à droite, les deux membres de l'équation précédente par $\left(\vec{1} - \tau\,\vec{\beta}\right)$ et identifier en τ, ce qui nous conduit aux relations suivantes :

$$\vec{E} - \frac{\vec{A}\,\vec{\beta}}{\omega^2} = \vec{1} \qquad \vec{A} - \vec{B}\,\vec{\beta} = 0$$

$$\vec{E}\,\vec{\beta} = 0 \qquad \vec{B} + \frac{\vec{A}\,\vec{\beta}}{\omega^2} = 0.$$

En utilisant l'équation $\vec{\beta}\left(\vec{\beta}^2 + \omega^2\,\vec{1}\right) = 0$ les deux premières relations nous donnent en éliminant $\vec{B}$:

$$\vec{A} = \vec{\beta}$$

et par suite

$$\vec{B} = -\,\vec{\beta}^{\,2}/\omega^2 \quad \text{et} \quad \vec{E} = \vec{1} + \frac{\vec{\beta}^{\,2}}{\omega^2}.$$

D'où le développement cherché :

$$\left(\vec{1} - \tau\,\vec{\beta}\right)^{-1} = \vec{1} + \frac{\vec{\beta}^{\,2}}{\omega^2} + \frac{\vec{\beta}\,\tau - \dfrac{\vec{\beta}^{\,2}}{\omega^2}}{1 + \omega^2\,\tau^2}$$

$$= \vec{1} + \frac{\tau}{1 + \omega^2\,\tau^2}\,\vec{\beta} + \frac{\tau^2}{1 + \omega^2\,\tau^2}\,\vec{\beta}^{\,2}.$$

ANNEXE 3

Calcul d'une fonction de la forme

$$I(\boldsymbol{U}) = \frac{\displaystyle\int \left(\vec{\alpha}\,\boldsymbol{k}\right)\,[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{V}]\; g(\mathcal{E})\; f'(\mathcal{E})\; \mathrm{d}^3k}{\displaystyle\int f(\mathcal{E})\;\mathrm{d}^3k}$$

où $\boldsymbol{U}$ est un vecteur indépendant de $\boldsymbol{k}$ et $\mathcal{E} = \left(\vec{\alpha}\,\boldsymbol{k}\right).\boldsymbol{k}$ les intégrales sont étendues à tout l'espace des $\boldsymbol{k}$.

Remarquons tout d'abord que l'élément de volume d^3k peut s'écrire

$$\mathrm{d}^3k = \frac{\mathrm{d}S_{\mathcal{E}}\;\mathrm{d}\mathcal{E}}{|\nabla_k\,\mathcal{E}|}$$

où $\mathrm{d}S_{\mathcal{E}}$ est un élément de surface de l'ellipsoïde $\mathcal{E} = \text{Cte}$ et

$$\nabla_k\,\mathcal{E} = \vec{\alpha}\,\boldsymbol{k}.$$

L'intégrale du numérateur s'écrira alors :

$$\int \boldsymbol{n}[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}S_{\mathcal{E}}\, \mathrm{d}\mathcal{E} = \int_0^{+\infty} g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E} \int_{S_{\mathcal{E}}} \boldsymbol{n}[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, \mathrm{d}S_{\mathcal{E}}$$

en posant : $\boldsymbol{n} = \dfrac{\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{k}}{|\nabla_k \mathcal{E}|}$ = normale extérieure à l'ellipsoïde, $\mathcal{E}$ = Cte, $S_{\mathcal{E}}$: surface de l'ellipsoïde considéré.

Le théorème d'Ostrogradsky permet d'écrire la seconde partie de l'intégrale précédente sous la forme :

$$\int_{S_{\mathcal{E}}} \boldsymbol{n}[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, \mathrm{d}S_{\mathcal{E}} = \int_{\Omega(\mathcal{E})} \nabla_k[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, \mathrm{d}^3k = \boldsymbol{U} \int_{\Omega(\mathcal{E})} \mathrm{d}^3k$$

$\Omega(\mathcal{E})$ étant le volume de l'ellipsoïde limité par la surface $S_{\mathcal{E}}$. On caclule alors facilement que

$$\int_{\Omega(\mathcal{E})} \mathrm{d}^3k = (4\pi/3)\, \sqrt{P}\, \mathcal{E}^{3/2}.$$

Finalement l'intégrale du numérateur de I s'écrit :

$$\int \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{k}[\boldsymbol{k}.\boldsymbol{U}]\, g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}^3k = \frac{4\pi}{3} \boldsymbol{U} \sqrt{P} \int_0^{+\infty} \mathcal{E}^{3/2}\, g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E}.$$

Quant à l'intégrale du dénominateur, il est facile de montrer en utilisant le système d'axe qui diagonalise $\overset{\rightrightarrows}{\alpha}$, qu'elle peut se transformer sous la forme

$$2\pi\sqrt{P} \int_0^{+\infty} f(\mathcal{E})\, \mathcal{E}^{1/2}\, \mathrm{d}\mathcal{E}.$$

D'où l'expression de la fonction de $\boldsymbol{U}$ cherchée :

$$I(\boldsymbol{U}) = \frac{2}{3} \boldsymbol{U} \frac{\int_0^{\infty} \mathcal{E}^{3/2}\, g(\mathcal{E})\, f'(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E}}{\int_0^{\infty} \mathcal{E}^{1/2}\, f(\mathcal{E})\, \mathrm{d}\mathcal{E}}.$$

ANNEXE 4

Calcul du courant dans le modèle « S »

Dans ce modèle les différentes matrices A qui définissent les vallées peuvent se représenter par :

$$A = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & c & a \\ c & a & b \end{pmatrix}$$

où a, b, c sont trois nombres dont l'un est égal à plus ou moins un et les deux autres nuls. On commence par faire le calcul avec la matrice A ainsi déterminée puis on fait la sommation sur les différents cas possibles : savoir : $a = \pm 1 \quad b = c = 0$, $a = c = 0 \quad b = \pm 1$, $a = b = 0 \quad c = \pm 1$.

On voit facilement que l'on pourra par la suite négliger les termes qui contiennent le produit de deux lettres a, b, c, différentes et ne conserver que ceux dans lesquels chaque lettre figure seule à une puissance paire.

Les seuls termes non nuls parmi les $[A^{-1}\, \alpha\, A]^{kl}$ sont

$$[A^{-1}\, \alpha A]^{11} = (a^2/m_1) + (b^2/m_2) + (c^2/m_3)$$
$$[A^{-1}\, \alpha A]^{22} = (b^2/m_1) + (c^2/m_2) + (a^2/m_3)$$
$$[A^{-1}\, \alpha A]^{33} = (c^2/m_1) + (a^2/m_2) + (b^2/m_3).$$

Évaluons les différents termes qui composent $\boldsymbol{J}$:

1er *terme* : $\boldsymbol{J} = n\, \overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{E} < \tau >$; la formule générale donne après sommation

$$\boldsymbol{J}_0 = 2n < \tau > \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right) \boldsymbol{E}.$$

2e *terme* : $n \dfrac{\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1} \boldsymbol{H}\right) \wedge \boldsymbol{E}}{m_1\, m_2\, m_3} < \tau^2 >$ on transforme $\alpha^{-1}\, \boldsymbol{H}$ par la formule de changement d'axes précédente où il suffit de changer $1/m_i$ en m_i et on obtient :

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{H}} = 2n < \tau^2 > \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1\, m_2\, m_3} \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}.$$

3e *terme* : Le premier morceau $(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}).\boldsymbol{H}$ ne dépend pas de α la sommation est immédiate.

Le second morceau contient

$$\omega_c^2 = (1/P)\, \boldsymbol{H}.\left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}{}^{-1}\, \boldsymbol{H}\right)$$

calculons-le pour une vallée :

$$\omega_c^2 = \frac{1}{m_1\, m_2\, m_3} [(a^2 m_1 + b^2\, m_2 + c^2\, m_3)\, H_1^2 + (b^2\, m_1 + c^2\, m_2 + a^2\, m_3)\, H_2^2 + (c^2\, m_1 + a^2\, m_2 + b^2\, m_3)\, H_3^2].$$

On peut alors évaluer la somme de termes de la forme $\omega_c^2 \left(\overset{\rightrightarrows}{\alpha}\, \boldsymbol{E}\right)$ on obtient un vecteur de composantes :

$$\left|\begin{array}{l} 3E_1\, H_1^2 + \left(\dfrac{m_3}{m_1} + \dfrac{m_1}{m_2} + \dfrac{m_2}{m_3}\right) E_1\, H_2^2 \\ \qquad + \left(\dfrac{m_2}{m_1} + \dfrac{m_3}{m_2} + \dfrac{m_1}{m_3}\right) E_1\, H_3^2 \\ \left(\dfrac{m_1}{m_3} + \dfrac{m_2}{m_1} + \dfrac{m_3}{m_2}\right) E_2\, H_1^2 + 3E_2\, H_2^2 \\ \qquad + \left(\dfrac{m_1}{m_2} + \dfrac{m_2}{m_3} + \dfrac{m_3}{m_1}\right) E_2\, H_1^2 \\ \left(\dfrac{m_1}{m_2} + \dfrac{m_2}{m_3} + \dfrac{m_3}{m_1}\right) E_3\, H_1^2 \\ \qquad + \left(\dfrac{m_1}{m_3} + \dfrac{m_2}{m_1} + \dfrac{m_3}{m_2}\right) E_3\, H_2^2 + 3E_3\, H_3^2 \end{array}\right.$$

en posant $m_2 = m_3$ et $m_1 = \xi m_2$ il vient :

$$\left\{\begin{array}{l} 3E_1 H_1^2 + \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_1 H_2^2 + \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_1 H_3^2 \\ \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_2 H_1^2 + 3E_2 H_2^2 + \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_2 H_1^2 \\ \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_3 H_1^2 + \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) E_3 H_2^2 + 3E_3 H_3^2 \end{array}\right.$$

c'est-à-dire un vecteur que l'on peut écrire sous la forme

$$\left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) \boldsymbol{E}.H^2 + \left(2 - \xi - \frac{1}{\xi}\right) \boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$$

où $\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$ représente un vecteur dont les composantes rapportées aux axes $\boldsymbol{u}$ sont $E_1 H_1^2$, $E_2 H_2^2$, $E_3 H_3^2$ (E_i et H_i étant les composantes de $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ rapportés aux mêmes axes).

En regroupant tout ce qui provient du troisième terme, on obtient :

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{M}} = 2n \frac{< \tau^3 >}{m_1 . m_2^2} \left[3(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}) \boldsymbol{H} - \left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right) H^2 \boldsymbol{E} + \left(\xi + \frac{1}{\xi} - 2\right) \boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})\right].$$

Le vecteur courant total peut donc se mettre sous la forme :

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E} + \sigma_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E} + \sigma_2[\lambda(\boldsymbol{E}.\boldsymbol{H}) \boldsymbol{H} + \mu \boldsymbol{E} H^2 + \nu \boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})]$$

avec

$$\sigma_0 = 2n < \tau > \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right) = 2n \frac{< \tau >}{m_1} (1 + 2\xi)$$

$$\sigma_1 = 2n < \tau^2 > \frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2} = 2n \frac{< \tau^2 >}{m_1^2} (2 + \xi)\xi$$

$$\sigma_2 = 2n < \tau^3 > \frac{1}{m_1 m_2^0} = 2n \frac{< \tau^3 >}{m_1^2} \xi^2$$

$$\lambda = 3$$

$$\mu = -\left(1 + \xi + \frac{1}{\xi}\right)$$

$$\nu = \xi + \frac{1}{\xi} - 2$$

on remarque que

$$\lambda + \mu + \nu = 0.$$

ANNEXE 5

Calcul du courant dans le modèle « G »

Nous suivrons un plan analogue à celui de l'annexe 4 sans reprendre les différents raisonnements.

Les matrices A sont maintenant définies par :

$$A = \left\| \begin{matrix} \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{3}} & \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{3}} & \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{3}} \\ \frac{\varepsilon_2}{2}\left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\sqrt{3}} + 1\right] & \frac{\varepsilon_1}{2}\left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\sqrt{3}} - 1\right] & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{\varepsilon_2}{2}\left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\sqrt{3}} - 1\right] & \frac{\varepsilon_1}{2}\left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\sqrt{3}} - 1\right] & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{matrix} \right\|$$

où $\varepsilon_1\, \varepsilon_2\, \varepsilon_3$, sont égaux à ± 1. La sommation sur les vallées revient ici à sommer sur les huit combinaisons possibles pour l'ensemble $\varepsilon_1\, \varepsilon_2\, \varepsilon_3$, puis à diviser par deux pour tenir compte du fait que la première zone de Brillouin ne contient qu'un demi-ellipsoïde de chaque vallée.

En tenant compte de la symétrie de révolution des ellipsoïdes ($m_2 = m_3$) la matrice transformée de α s'écrit :

$$(A^{-1} \alpha A) = \left\| \begin{matrix} \frac{1}{3}\left[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right] & \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] & \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] \\ \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] & \frac{1}{3}\left[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right] & \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] \\ \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] & \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{3}\left[\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right] & \frac{1}{3}\left[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right] \end{matrix} \right\|$$

On procède comme dans l'annexe 4 pour obtenir les différents termes.

1er *terme* :

$$\boldsymbol{J}_0 = \frac{4n < \tau >}{3} \left[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right] \boldsymbol{E}.$$

2e *terme* :

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{H}} = \frac{4n}{3} < \tau^2 > \left[\frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2}\right] \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}.$$

3e *terme* :

$$\omega_c^2 = (1/P)\, (\boldsymbol{H}\, \alpha^{-1} \boldsymbol{H}) = \frac{1}{3} \frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2} H^2 + \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2^2} [\varepsilon_1 \varepsilon_2 H_1 H_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 H_1 H_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 H_2 H_3]$$

$$\left(\Sigma\, \omega_c^2\, \alpha \vec{\vec{E}}\right)_1 = \frac{4}{9} \frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right) E_1 H^2 + \frac{8}{9} \frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right) [H_1 H_2 E_2 + H_1 H_3 E_3]$$

$$\left(\Sigma\, \omega_c^2\, \alpha \vec{\vec{E}}\right)_2 = \frac{4}{9} \frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right) E_2 H^2 + \frac{8}{9} \frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right) [H_2 H_3 E_3 + H_2 H_1 E_1]$$

$$\left(\Sigma\, \omega_c^2\, \alpha \vec{\vec{E}}\right)_3 = \frac{4}{9} \frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\right) E_3 H^2 + \frac{8}{9} \frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right) [H_3 H_1 E_1 + H_3 H_2 E_2]$$

$$J_M = n < \tau^3 > \Big(-\frac{4}{9}\frac{m_1 + 2m_2}{m_1 m_2^2}\Big(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\Big) E H^2$$

$$-\frac{8}{9}\frac{m_1 - m_2}{m_1 m_2^2}\Big(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\Big)[H(E.H) - T(E, H)]$$

$$+ 4\frac{1}{m_1 m_2^2}(E.H)H\Big).$$

Le courant total peut donc encore se mettre sous la forme

$$J = \sigma_0 E + \sigma_1 H \wedge E + \sigma_2[\lambda(E.H)H + \mu E H^2 + \nu T(E, H)]$$

où T a la même signification que dans l'annexe 4 et où l'on a : (avec $\xi = m_1/m_2$)

$$\begin{cases} \sigma_0 = \frac{4}{3} < \tau > n\Big[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\Big] = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1} < \tau > (1 + 2\xi) \\ \sigma_1 = \frac{4}{3} < \tau^2 > n\Big[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\Big]\frac{1}{m_2} = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1^2} < \tau^2 > \xi(1 + 2\xi) \\ \sigma_2 = \frac{4}{3} < \tau^3 > n\Big[\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_2}\Big]\frac{1}{m_2^2} = \frac{4}{3}\frac{n}{m_1^3} < \tau^3 > \xi^2(1 + 2\xi) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \lambda = \frac{m_2}{m_2 + 2m_1}\Big[3 + \frac{2}{3}(m_1 - m_2)\Big(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\Big)\Big] = \frac{1}{3}\frac{\xi + 2}{\xi} \\ \mu = \frac{1}{3}\frac{m_1 + 2m_2}{m_1} = \frac{-1}{3}\frac{\xi + 2}{\xi} \\ \nu = +\frac{2}{3}\frac{(m_1 - m_2)^2}{m_1(m_2 + 2m_1)} = \frac{2}{3}\frac{(\xi - 1)^2}{\xi(1 + 2\xi)}. \end{cases}$$

On constate qu'il n'y a pas de relation simple évidente qui relie $\lambda\ \mu\ \nu$ indépendamment de ξ.

ANNEXE 6

Calcul du champ électrique E en fonction de la densité du courant J et du champ magnétique H

Nous avons trouvé une expression de J sous la forme

$$J = \sigma_0 E + \sigma_1 H \wedge E + \sigma_2[\lambda(E.H)H + \mu H^2 E + \nu T(E, H)].$$

Par itération jusqu'au second ordre en H, on voit facilement que E s'exprime en fonction de J et de H par une relation de la même forme que celle donnant J en fonction de E et de H. Nous posons donc :

$$E = \rho_0 J + \rho_1 H \wedge J + \rho_2[L(J.H)H + MH^2 J + NT(J.H)].$$

En portant cette expression de E dans celle donnant J et en identifiant on trouve :

$$\rho_0 = 1/\sigma_0$$
$$\rho_1 = -\rho_0^2\sigma_1 = -\sigma_1/\sigma_0^2$$
$$\rho_2 = -\rho_0^2\sigma_2 = -\sigma_2/\sigma_0^2$$

$$L = \lambda - \frac{\rho_0\sigma_1^2}{\sigma_2} = \lambda - \frac{\sigma_1^2}{\sigma_0\sigma_2}$$

$$M = \mu + \frac{\rho_0\sigma^2}{\sigma_2} = \mu + \frac{\sigma_1^2}{\sigma_0\sigma_2}$$

$$N = \nu.$$

Manuscrit reçu le 11 août 1959.
Modifié le 25 septembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Estermann (I.) et Foner (A.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 365.
[2] Pearson (G. L.) et Suhl (H.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 768.
[3] Shibuya (M.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1385.
[4] Broudy (R. M.) et Venables (J. D.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1757.
[5] Mavroides (J. G.) et Lax (B.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1530.
[6] Allgaier (Robert S.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 828.
[7] Abeles (B.) et Meiboom (S.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 31.
[8] Seitz (F.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 372. Voir aussi Fan (H. Y.), Valence, Semiconductors, Germanium and Silicium dans Solid State Physics, vol. 1 édité par Seitz et Turnbull, Academic Press, New York.
[9] Aigrain et Englert, Les Semiconducteurs (p. 65), Dunod, Paris.
[10] de Groot, Thermodynamics of irreversible processes, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1951.

LETTRES A LA RÉDACTION

TEMPS DE VIE DES NIVEAUX DU ^{116}Sn (*)

Par Rae STIENING et Martin DEUTSCH,
Laboratory for Nuclear Science,
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,
Massachusetts.

Meessen et Grenacs [1] ont signalé des coïncidences retardées entre les rayons gamma du ^{116}Sn produit par la désintégration du $^{116}In^{+}$(53m). Selon leur mesures, une raie avec une énergie d'environ 2,15 MeV suit la raie de 0,41 MeV avec une période de 10 ± 1 ns. La cascade retardée constituerait à peu près deux tiers de l'intensité globale du rayonnement à 2 MeV.

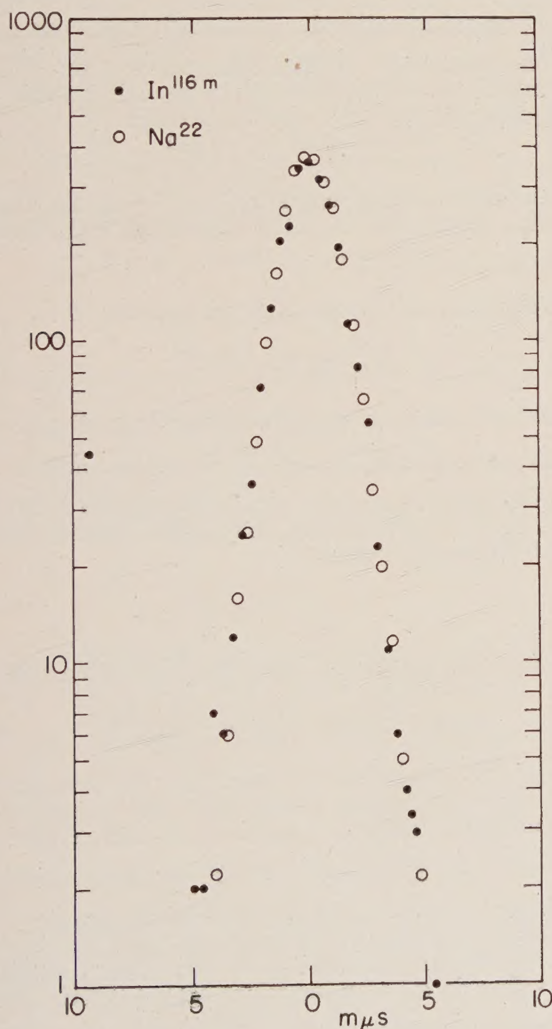


FIG. 1.

Nous avons cherché à vérifier l'existence de ces coïncidences différées en utilisant un dispositif perfectionné dans notre laboratoire depuis un an. Les détecteurs étaient les suivants :

Pour la raie de 2 MeV, un crystal de NaI(Tl) de 3 inch de diamètre et d'épaisseur, couplé à un photomultiplicateur RCA 7046. Pour la raie de 0,4 MeV, un crystal de 1 inch et un P. M. type RCA 7265.

0,7 mg d'indium métallique fut irradié dans la pile MITNR, puis dissous dans l'acide chlorhydrique. Les sources furent préparées à partir de cette solution.

La figure 1 montre le spectre de délais obtenu pour la cascade 2,1 MeV — 0,4 MeV et un spectre étalon obtenu avec une source de coïncidences quasi-simultanées. On peut déduire de la coïncidence des deux courbes que l'intensité d'une cascade éventuelle avec un temps de vie de 10^{-8} s doit être inférieure à 2 % de l'intensité totale. Au moins 75 % des coïncidences ont une période inférieure à 0,5 ns.

Dans une deuxième série de mesures, la bande de sélection d'énergie fut élargie de façon à admettre tous les gammas avec une énergie supérieure à 1 MeV en coïncidence avec la raie de 0,4 MeV. Des résultats tout à fait analogues furent obtenus.

Lettre reçue le 8 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MEESSEN (A.) et GRENACS (L.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 764.

(*) Ce travail est subventionné par des crédits de l'Atomic Energy Commission, l'Office of Naval Research et le Air Force Office of Scientific Research dans le cadre du contrat AT(30-1)-2098, et du contrat AF 49(638)-181.

INFLUENCE DES FLUCTUATIONS DU NOMBRE DES MOLÉCULES SUR LA FRÉQUENCE D'UN MASER OSCILLATEUR A FAISCEAU MOLÉCULAIRE

Par T. C. WANG,
Laboratoire de l'Horloge Atomique du C. N. R. S.,
Paris-Besançon.

Les fluctuations et déplacements de fréquence les plus importants ont été traités assez complètement dans des articles publiés précédemment [1], [2].

La présente note étudie les fluctuations de la fréquence d'un « maser » oscillateur provoquées par les variations du nombre de molécules dans le jet. Ces variations modifient en effet la saturation de l'émission stimulée. Ce type de fluctuations en fréquence n'a pas été sérieusement étudié jusqu'ici.

L'équation caractéristique décrivant le fonctionnement de la cavité d'un maser en présence d'un faisceau de molécules exitées est l'équation (39) de la référence [2] que nous noterons SWT.

Cette équation s'écrit :

$$\frac{1}{Q_m} - 2i\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c} = \frac{1}{Q} + 4\pi i \frac{\int \boldsymbol{P}^{+}\cdot\boldsymbol{E}^{+*}\,\mathrm{d}v}{\int \boldsymbol{E}^{+}\cdot\boldsymbol{E}^{+*}\,\mathrm{d}v}.$$

Toutes les notations du présent article sont conformes à celles de SWT. En considérant la distribution de la polarisation $\boldsymbol{P}$ et du champ électrique $\boldsymbol{E}$ dans une cavité résonnante (mode TM), et en suivant la méthode de SWT avec une légère modification proposée par Shimoda [3] on obtient :

$$\frac{1}{2}\left(1 + 2iQ\frac{\omega - \omega_c}{\omega_c}\right) = \frac{4\pi^2 Q_n \bar{u}^2}{kAL}\cdot k^{-2}\left[\left(1 - \cos\frac{kL}{v}\right) - i\frac{\delta\omega}{\omega}\left(\frac{L\sin\frac{kL}{v}}{\frac{k}{v}}\right)\right] \quad (1)$$

où $k = \sqrt{\delta\omega^2 + x^2}$ et $\delta\omega = \omega - \omega_0$.

La partie réelle de l'équation (1) conduit à

$$\frac{4\pi^2 Q_n \bar{u}^2}{hALk^2}\cdot 4\sin^2\frac{(kL)}{2v} = 1, \quad (2)$$

ou encore

$$\frac{x^2}{k^2}\sin^2\left(\frac{kL}{2v}\right) - \frac{W}{nhQ} = 0. \quad (2a)$$

La partie imaginaire donne :

$$\frac{\omega_c - \omega}{\omega_c} = \frac{4\pi^2 n\bar{u}^2}{hALk^2}\,\delta\omega\left(\frac{L}{v} - \frac{\sin\frac{kL}{v}}{k}\right). \quad (3)$$

L'équation (2) est la même que l'équation (29) de SWT qui exprime l'égalité de la puissance émise par le jet et de la puissance dissipée dans la cavité. L'équation (3) détermine la fréquence. On peut traiter (2) et (3) comme des relations entre les variables ω, E et n. Naturellement on a $x = \frac{\bar{u}E}{\hbar}$ ou $\bar{u}$ est également une fonction de E. Pour simplifier on peut admettre avec SWT que u est constant. En différenciant (2a) et (3) par rapport ω, E et n et en simplifiant on peut obtenir les deux relations simultanées

$$\frac{1}{k^2}\left[x^2\frac{\mathrm{d}W}{W} + 2(\omega - \omega_0)\,\mathrm{d}\omega\right]\left[\frac{kL}{2v}\cot\frac{kL}{2v} - 1\right] + \frac{\mathrm{d}n}{n} = 0, \quad (4)$$

$$\mathrm{d}\omega\left[\frac{\omega_c - \omega_0}{(\omega - \omega_c)(\omega - \omega_0)}\right] = \frac{\mathrm{d}n}{n} - \frac{\left[2(\omega - \omega_0)\,\mathrm{d}\omega + x^2\frac{\mathrm{d}W}{W}\right]}{k^2}\,\frac{\left[1 + \frac{kL}{v}\cos\frac{kL}{v} - \sin\frac{kL}{v}\right]}{2\left(\frac{kL}{v} - \sin\frac{kL}{v}\right)}.$$

Les équations et (5) donnent les relations entre les variations de paramètres (ω, W et n) compatibles avec le fonctionnement du maser oscillateur. Éliminant $\frac{\mathrm{d}W}{W}$ entre les équations (4) et (5) on obtient

$$\mathrm{d}\omega = \frac{(\omega - \omega_c)(\omega - \omega_0)}{\omega_c - \omega_0}\left[\frac{\frac{kL}{2v}\mathrm{Cot}\frac{kL}{2v} + \frac{\frac{kL}{v}\cos\frac{kL}{v} - \sin\frac{kL}{v}}{2\left(\frac{kL}{v} - \sin\frac{kL}{v}\right)}}{\frac{kL}{2v}\mathrm{Cot}\frac{kL}{2v} - 1}\right]\frac{dn}{n} \quad (6)$$

finalement

soit Φ le crochet de la formule (6). Quand θ $\left(\text{qui est égal à } \frac{kL}{2v}\right)$ est égal à 0 ou π, Φ est égal à 1. Quand $\theta = \frac{\pi}{2}$ ce qui correspond approximativement aux conditions normales de fonctionnement d'un maser (cf. SWT) $\Phi = 1/2$. Il est facile de voir à l'aide de l'équation (46) de SWT que l'expression

$$\frac{(\omega - \omega_c)(\omega - \omega_0)}{(\omega_c - \omega_0)}$$

est toujours du signe contraire à $\omega_c - \omega_0$. La valeur absolue maximum de cette expression est obtenue lorsque $\omega = \frac{\omega_c + \omega_0}{2}$.

L'équation (6) donne alors (en prenant $\Phi = 1/2$)

$$(\mathrm{d}\omega) \simeq \frac{\omega_0 - \omega_c}{8}\frac{\mathrm{d}n}{n}. \quad (6a)$$

Ceci est seulement une approximation, pratiquement on ne peut pas avoir $\omega = \frac{\omega_c + \omega_0}{2}$; cette condition ne pourrait être réalisée que si la surtension de la cavité était égale à celle du jet. L'équation (46) de SWT montre alors que l'on a :

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_c - \omega} \simeq \frac{Q}{Q_l}.$$

L'équation (6) jointe à cette dernière relation donne :

$$(\mathrm{d}\omega)_{\text{max, pratique}} = \frac{Q}{Q_l}(\omega_0 - \omega_c)\frac{\mathrm{d}n}{n}. \quad (6b)$$

Dans les conditions normales de fonctionnement d'un maser oscillateur à ammoniac (6b) le nombre n de molécules dans l'état exité est d'environ 10^{13}, le facteur $\frac{\mathrm{d}n}{n}$ est d'environ 3×10^7. La fluctuation $\mathrm{d}\omega$ est nulle quand la cavité est exactement accordée à la fréquence actuelle de l'ammoniac ω_0. La bande d'accord maximum d'un maser oscillateur conduit à une valeur de $\omega_0 - \omega_c$ au moins égale à 8 MHz. Avec une cavité à grande surtension $\frac{Q}{Q_l}$ peut être de l'ordre de 1/100. Par suite on a pratiquement :

$$\frac{(\mathrm{d}\omega)_{\text{maxima}}}{\omega} \simeq 5 \times 10^{-13} \sim 10^{-12} \quad (6c)$$

pour la raie 3-3 de l'ammoniac.

C'est précisément la limite de détection des fluctuations de fréquence par les méthodes actuelles. Les fluctuations changent de phase quand $\omega_c = \omega_0$; ce résultat peut donner une nouvelle méthode pour détecter l'accord de la cavité. D'autre part on peut traiter ω_0, E et n comme variables au lieu de ω, E et n. On obtient un résultat presque identique à celui donné par l'équation (6) mais de signes différents. Physiquement il est clair qu'il s'agit d'un glissement de fréquence dû à la saturation. C'est un effet analogue à l'effet d'élargissement dû à la pression de Van Vleck et Weisskopf [4], mais valable cette fois pour une raie d'émission et dû à la saturation. La distribution des vitesses des molécules dans le faisceau peut modifier quelque peu les valeurs numériques de l'équation (6*c*) mais non la nature de l'effet.

La plus grande partie de ce travail a été effectuée dans les laboratoires de la Compagnie Arthur D. Little Inc. L'auteur voudrait remercier le Dr H. O. McMahon pour l'aide et l'intérêt qu'il a bien voulu lui témoigner ainsi que M. S. Shapiro pour ses utiles suggestions. Il est également reconnaissant au Pr C. H. Townes pour les commentaires qu'il a bien voulu lui adresser. Il voudrait enfin exprimer sa gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'invitation qui lui a été adressée et aux Professeurs Kastler et Uebersfeld pour leur accueil au Laboratoire de l'Horloge Atomique.

Lettre reçue le 15 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gordon, Zeiger et Townes, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1264.
[2] Shimoda, Wang et Townes, *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1308.
[3] Shimoda (K.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1957, **12**, 1006, appendice.
[4] Voir par exemple Townes (C. H.) et Schawlow (A. L.), « Microwave Spectroscopy », 1955, p. 345.

MÉTHODE DE DÉTERMINATION DANS L'ULTRAVIOLET LOINTAIN DES CONSTANTES OPTIQUES DE COUCHES MINCES ÉVAPORÉES

Par Mlle Denise Fabre,
MM. Jacques Romand et Boris Vodar,
Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue.

Les méthodes de détermination des constantes optiques des lames minces solides évaporées sont nombreuses [1], [2], [3], [4], mais la plupart de ces méthodes sont difficilement applicables dans l'ultraviolet lointain, soit parce qu'elles nécessitent la connaissance des constantes optiques du support (qui sont toujours mal connues dans cette région), soit parce que l'utilisation d'un support transparent est nécessaire, ce qui limite alors le domaine dans lequel les mesures peuvent être effectuées. Les méthodes utilisées dans cette région spectrale sont peu nombreuses [5], [6] et font appel à des mesures de pouvoir réflecteur sous plusieurs angles d'incidence. L'état de polarisation de la lumière, qui intervient dans les équations, peut être éliminé [5], mais la méthode devient alors peu précise. On peut aussi, comme l'a fait Tousey [6], le déterminer à l'aide des mesures mêmes de pouvoir réflecteur. Cette dernière méthode, qui semble donner de bons résultats, fait appel à des abaques.

Toutes ces méthodes s'appliquent à des couches d'épaisseur uniforme. Par contre, la méthode que nous proposons s'applique à des couches d'épaisseur variable. Cette méthode est une application particulière d'une méthode interférentielle [7] s'appliquant en principe aux matériaux peu absorbants : On réalise une couche évaporée d'épaisseur variable en fonction de la distance à une des extrémités de la lame, selon une loi de variation qui est vérifiée ultérieurement par une mesure directe des épaisseurs. On effectue alors un enregistrement du pouvoir réflecteur en fonction de la distance sur la lame, c'est-à-dire de l'épaisseur, et ce, pour chaque longueur d'onde du domaine intéressé ; la mesure se fait sous incidence normale, pour laquelle l'état de polarisation de la lumière n'intervient pas. Les enregistrements obtenus présentent une série de maxima et de minima d'intensité dont l'amplitude s'amortit avec l'épaisseur du dépôt. Pour simplifier l'analyse du phénomène observé, il suffit de remarquer que, les pouvoirs réflecteurs étant généralement médiocres dans l'ultraviolet lointain, seules participent à l'interférence les deux premières ondes réfléchies ; nous pourrons donc négliger en première approximation la troisième onde réfléchie et cela *a fortiori*, dans le cas d'un milieu d'absorption non négligeable. Soient I_0 l'intensité de la lumière incidente, I_1 celle du rayon réfléchi à la surface vide-couche, I_2 celle du rayon émergeant après réflexion à l'interface couche-support, ρ le pouvoir réflecteur vide-couche, ρ' le pouvoir réflecteur couche-support, ν et $\varkappa$ les constantes optiques (telles que l'indice complexe $n = \nu - j\varkappa$), et d l'épaisseur :

$$I_1 = \rho I_0 \qquad I_2 = \rho'(1-\rho)^2 e^{-\frac{8\pi\varkappa d}{\lambda}} I_0$$

La composition de ces ondes donne pour l'intensité totale :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\,\cos\Phi$$

Φ étant le déphasage des ondes qui est égal à : $\Phi = \varphi + \frac{2\pi}{\lambda} 2\nu d$; φ étant la somme des déphasages à la réflexion qui sont absolument inconnus. Finalement :

$$R = \frac{I}{I_0} = \rho + \rho'(1-\rho)^2 e^{-\frac{8\pi\varkappa d}{\lambda}} + 2\sqrt{\rho\rho'}\,(1-\rho)\, e^{-\frac{4\pi\varkappa d}{\lambda}} \cos\left(\varphi + \frac{4\pi\nu d}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Le rapport R est justement la quantité mesurée expérimentalement ; la figure 1 représente l'aspect des variations de $\frac{I}{I_0}$ en fonction de d. On voit que R se présente sous la forme de la somme de trois quantités, l'une constante, la seconde exponentiellement décroissante et la troisième périodiquement variable et

d'amplitude exponentiellement décroissante. Les quantités inconnues, ρ, ρ', $\varkappa$ et ν sont caractéristiques de la couche pour une épaisseur donnée, mais peuvent varier, en même temps que la structure de la couche, en fonction de d.

Nous remarquerons tout d'abord que les seuls points repérables avec exactitude sur l'enregistrement sont les extrêma de pouvoir réflecteur. Or, les extrêma de la fonction $R(d)$ ne se produisent évidemment pas pour des valeurs de d telles que $\Phi = k\pi$; cependant, si on appelle A et B (*fig.* 1) les courbes passant respectivement par les maxima et minima de R, et α et β celles passant par les points correspondant à $\cos \Phi = +1$ et -1, on montre que la quantité $C = \frac{A + B}{2}$, ne diffère en valeur relative de $c = \frac{\alpha + \beta}{2}$ que de

$$\frac{2\varkappa^2}{\varkappa^2 + \nu^2}\left[\frac{\rho'(1-\rho)^2}{\rho'(1-\rho)^2 + \rho e^{-\frac{8\pi\varkappa d}{\lambda}}}\right],$$

ce qui, dans notre cas, peut être négligé. Nous assimilons donc la courbe C (*fig.* 1) obtenue point par point à partir des extrêma expérimentaux, à la courbe c, qui est celle représentant la fonction :

$$R' = \rho + \rho'(1-\rho)^2 e^{-\frac{8\pi\varkappa d}{\lambda}}. \qquad (2)$$

Des courbes A, B et C on tire les grandeurs inconnues de la manière suivante :

1° Le procédé utilisé pour tirer $\varkappa$, ν et ρ des données, implique la connaissance préalable de ρ. La détermination de la valeur de ρ qui est l'ordonnée de l'asymptote commune aux trois courbes A, B, C, peut être faite par le calcul (quand il n'est pas commode de l'obtenir directement à partir de mesures faites sur des couches de forte épaisseur). Considérons, en effet, l'ensemble des valeurs : $GA = R_1$, $GB = R_2$, $GC = R'$, relatives aux courbes A, B, C (*fig.* 1) pour une même valeur de d ; on montre que $GI = \rho$ est donné (à l'approximation définie plus haut), par (1) :

$$2\rho = \frac{R_1 + R_2}{2} \pm \sqrt{R_1 R_2}.$$

On détermine ainsi les valeurs de ρ pour une série de valeurs de l'épaisseur d, afin, d'une part, d'avoir plus de précision, et d'autre part, de mettre en évidence une éventuelle variation de ρ en fonction de d, par suite d'une variation de structure de la couche.

2° Ayant déterminé ρ, on porte sur un graphique les valeurs de Log $(R' - \rho)$ en fonction de d. On obtient ainsi une droite dont la pente donne la valeur de $\varkappa$ et l'ordonnée à l'origine la valeur de Log $\rho'(1-\rho)^2$ d'où l'on tire ρ'.

3° On obtient l'indice de réfraction ν à partir des points C_n (*fig.* 1) intersection de la courbe C avec la courbe expérimentale, et qui correspondent, avec $\Phi = (2k+1)\frac{\pi}{2}$, à des ondes en quadrature ; d_n étant l'épaisseur correspondant à C_n, on a alors

$$d_{n+1} = d_n + \frac{\lambda}{4\nu}.$$

On peut porter sur un graphique les valeurs de d_n en fonction du nombre entier n pris à partir d'une origine

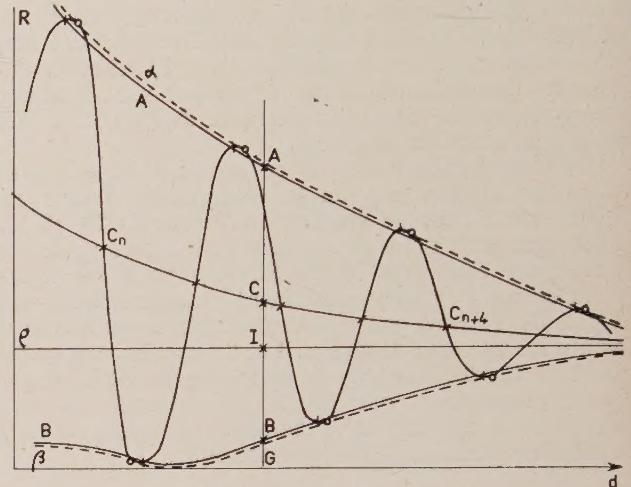


Fig. 1.

arbitraire ; si la courbe obtenue n'est pas une droite, on met ainsi en évidence une variation de ν en fonction de l'épaisseur de la couche.

Les essais d'application de cette méthode à des couches de fluorure de magnésium ont été très encourageants et nous nous proposons de donner prochainement quelques exemples d'application pratique, ainsi que la discussion des erreurs.

(1) Nous remercions M. Damany, qui a suggéré cette solution simple.

Lettre reçue le 29 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rouard (P.), Propriétés optiques des lames minces solides. *Mémorial des Sciences Physiques*, fascicule **54**, Gauthier-Villars, Paris, 1952.
[2] Colloque sur les propriétés optiques des lames minces. *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, n° 7, 307-480 (en particulier p. 461-480).
[3] Abelès (F.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 473-482.
[4] Mme Vincent-Geisse et Lecomte (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 481.
[5] Robin (Mme S.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 493.
[6] Tousey (R.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 235.
[7] Koppelmann (G.) et Krebs (K.), *Z. Physik*, 1956, **145**, 486.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 2e trim. 1960. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France).